

Untersuchungen zur Hydroformylierung von längerkettigen Olefinen an einem immobilisierten Rhodium(I)-Katalysator

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs
genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Ingenieur
Christian Münnich

aus Laatzen

Berichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. G. Luft
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. H.-F. Klein
Tag der Einreichung:	12. Dezember 2000
Tag der mündlichen Prüfung:	12. Februar 2001

Darmstadt 2001

D17

Diese Arbeit wurde am Institut für Chemische Technologie der Technischen Universität Darmstadt unter Leitung von Professor Dr.-Ing. Gerhard Luft in der Zeit von April 1998 bis Dezember 2000 durchgeführt.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Gerhard Luft danke ich für die interessante Aufgabenstellung und die wissenschaftliche Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. H.-F. Klein danke ich für die Übernahme des Koreferats.

Weiterhin gilt mein Dank Herrn Dr.-Ing. Martin Heck und Herrn Dipl.-Ing. Burkard Höflisch für die Hilfsbereitschaft in der Röntgenfluoreszenzanalytik sowie Herrn Dr.-Ing. Udo Rohr für die ICP-AES-Analytik.

Herrn Dr. Michael Wulkow und Herrn Dr. Markus Busch von der Firma *Computing in Technology* (CiT) danke ich für die gute Zusammenarbeit im Rahmen der Simulationsrechnungen und die zur Verfügung gestellte Software *Presto*[®].

Herrn Dr. Alexander Rau und Herrn Carsten Disser danke ich für die kritische Durchsicht des Manuskriptes und die vielen konstruktiven Diskussionen.

Meinen Kollegen Herrn Dipl.-Ing. Christian Götz und Herrn Dipl.-Ing. Christian Lastic danke ich herzlich für alle fachlichen und nicht fachlichen Diskussionen.

Des weiteren möchte ich allen Mitgliedern des Arbeitskreises für die stete Hilfsbereitschaft und das angenehme Arbeitsklima sowie den Mitarbeitern der Werkstätten, insbesondere Herrn Helmut Neumann und Herrn Horst Nothnagel, meinen Dank aussprechen.

Meiner Familie und Katja danke ich sehr herzlich für die Hilfe, Geduld und Unterstützung.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung des Forschungsprojektes.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Aufgabenstellung	1
2 Hydroformylierung	5
2.1 Bedeutung der Hydroformylierung	5
2.2 Technische Verfahren	7
2.2.1 Katalysatoren	7
2.2.2 Verfahrenstechnische Aspekte	11
2.2.3 Das Ruhrchemie-Rhône-Poulenc-Verfahren	13
2.3 Mechanismus der Hydroformylierung	14
3 Heterogenisierung von Katalysatoren	17
3.1 Vorbemerkung	17
3.2 Immobilisierung auf festen Trägermaterialien	18
3.2.1 Kovalente Immobilisierung	18
3.2.2 Ionische Immobilisierung	20
3.2.3 Supported Solid Phase Catalysts	21
3.2.4 Supported Liquid Phase Catalysts	21
3.2.5 Supported Aqueous Phase Catalysts	21
3.3 Immobilisierung in flüssiger Phase	22
3.3.1 Immobilisierung in organischer Phase	22
3.3.2 Organisch/wässrige Systeme	23
3.3.3 Ionische Flüssigkeiten	23
4 Aktivkohle	25
4.1 Carbonisierung	25
4.2 Aktivierung	25
4.2.1 Oberflächenoxide der niedrigtemperaturaktivierten Aktivkohle	26
4.2.2 Oberflächenoxide der hochtemperaturaktivierten Aktivkohle	27
5 Analytik	28
5.1 Gaschromatographie	28
5.2 Massenspektrometrie	29
5.3 UV/VIS-Spektroskopie	30
5.4 Atomemissionsspektroskopie	31
5.5 Röntgenfluoreszenzanalyse	32
5.6 Elektronenstrahlmikrosonde	33

6 Experimenteller Teil	35
6.1 Beschreibung der Versuchsanordnung	35
6.2 Versuchsvorbereitungen	37
6.2.1 Vorbehandlung der Aktivkohle	37
6.2.2 Herstellung des immobilisierten Katalysators	38
6.3 Versuchsdurchführung	38
7 Katalysatorcharakterisierung	39
7.1 Adsorptionsuntersuchungen	39
7.1.1 Zielsetzung und Durchführung der Untersuchungen	39
7.1.2 Adsorptionsgeschwindigkeit	40
7.1.3 Beladung	41
7.2 Katalysatorstabilität	44
7.2.1 Zielsetzung der Untersuchungen	44
7.2.2 <i>n</i> -Heptan/Wasser	44
7.2.3 Ethanol	46
7.2.4 Rhodium-Massenbilanz	47
7.3 Katalysatorverteilung auf dem Adsorbens	48
7.3.1 Zielsetzung der Untersuchungen	48
7.3.2 Elementverteilung auf dem Adsorbens	48
8 Untersuchungen zur Hydroformylierung	52
8.1 Einführung	52
8.1.1 Reaktionsgeschehen	52
8.1.2 Reaktionsverlauf	54
8.1.3 Stoffmengenbilanz	55
8.1.4 Umsatz, Ausbeute und Selektivität	56
8.2 Einfluß der Immobilisierung	58
8.2.1 Zielsetzung der Untersuchungen	58
8.2.2 Vergleich der Katalysatorsysteme	58
8.2.3 Variation der Zweiphasenkatalyse	60
8.3 Variation der Reaktionsparameter	62
8.3.1 Zielsetzung der Messungen	62
8.3.2 Reaktionstemperatur	62
8.3.3 Reaktionsdruck	64
8.3.4 CO-Partialdruck	65
8.3.5 H ₂ -Partialdruck	67

8.3.6 H ₂ /CO-Verhältnis	69
8.3.7 1-Hexen-Anfangskonzentration	71
8.3.8 Rhodiumkonzentration	72
8.3.9 Ligandenkonzentration	75
8.3.10 Wasseranteil	76
8.3.11 Lösemittel	78
8.4 Untersuchung des <i>n</i> / <i>iso</i> -Verhältnisses	84
8.5 Variation des Edukts	89
8.5.1 Zielsetzung der Untersuchungen	89
8.5.2 2-Hexen	89
8.5.3 1-Decen	92
8.5.4 1-Tetradecen	94
8.5.5 2,3-Dimethyl-2-buten	95
8.5.6 Vergleich der Olefine	97
8.5.7 <i>n</i> -Heptanal	99
8.6 Einfluß von Stofftransportprozessen	100
8.6.1 Zielsetzung der Untersuchungen	100
8.6.2 Variation der Rührgeschwindigkeit	100
8.6.3 Variation der Pelletgröße	101
8.7 Katalysatordeaktivierung	104
9 Modellierung	107
9.1 Modell	107
9.2 Wärmebilanz	109
9.3 Kinetisches Modell	111
9.4 Ableitung der Modellgleichungen	112
9.5 Bestimmung der Reaktionsparameter	117
9.5.1 Simulationsprogramm	117
9.5.2 Systematisches Vorgehen	117
9.5.3 Geschwindigkeitskoeffizienten und Reaktionsordnungen	118
9.5.4 Aktivierungsenergie und Präexponentieller Faktor	123
9.6 Vergleich von Modell und Experiment	126
9.6.1 Variation der H ₂ -Konzentration	126
9.6.2 Variation der CO-Konzentration	128
9.6.3 Variation der 1-Hexenkonzentration	129
9.6.4 Variation der Katalysatorkonzentration	131
10 Zusammenfassung und Ausblick	133

11 Literaturverzeichnis	136
12 Anhang	145
12.1 Abkürzungsverzeichnis	145
12.2 Abbildungsverzeichnis	149
12.3 Tabellenverzeichnis	152
12.4 Gaschromatographie.....	153
12.4.1 Kenngrößen der Analyseneinheit	153
12.4.2 Einstellungen des Gaschromatographen.....	153
12.4.3 Temperaturprogramm des Gaschromatographen.....	154
12.4.4 Retentionszeiten und Kalibrierfaktoren der beteiligten Substanzen	154
12.5 Massenspektrometrie	155
12.5.1 Technische Beschreibung	155
12.5.2 Temperaturprogramm	155
12.6 Adsorption/UV-VIS-Spektroskopie	156
12.6.1 Zusammensetzung der verwendeten Lösungen.....	156
12.6.2 Kalibrierung des UV/VIS-Spektrometers.....	157
12.7 Leaching/AES-Untersuchung	158
12.8 Röntgenfluoreszenzanalyse	158
12.8.1 Röntgenfluoreszenzspektrometer	158
12.8.2 Meßparameter Rhodium	159
12.8.3 Rhodiumbestimmung auf Aktivkohle.....	159
12.9 Experimenteller Teil.....	161
12.9.1 Versuchsanordnung / Technische Daten der Bauteile	161
12.9.2 Nitrierung von Aktivkohle [BEC-90a].....	162
12.9.3 Reduzierung von Aktivkohle [BEC-90b].....	162
12.9.4 Spezifikation der verwendeten Chemikalien	163

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Die *Hydroformylierung* oder *Oxosynthese* wird großtechnisch genutzt, um Olefine in Aldehyde zu überführen. Der Name Hydroformylierung geht darauf zurück, daß formal ein Wasserstoffatom und eine Formylgruppe an eine olefinische Doppelbindung addiert werden. Neben dem Olefin werden als Ausgangsstoffe Wasserstoff und Kohlenmonoxid verwendet, deren Gemisch auch als *Synthesegas* bezeichnet wird. Die Formylgruppe kann an beide Kohlenstoffatome der olefinischen Doppelbindung addiert werden. Die daraus erhaltenen linearen oder verzweigten Produkte werden als *n*- und *iso*-Aldehyde bezeichnet (Abbildung 1.1).

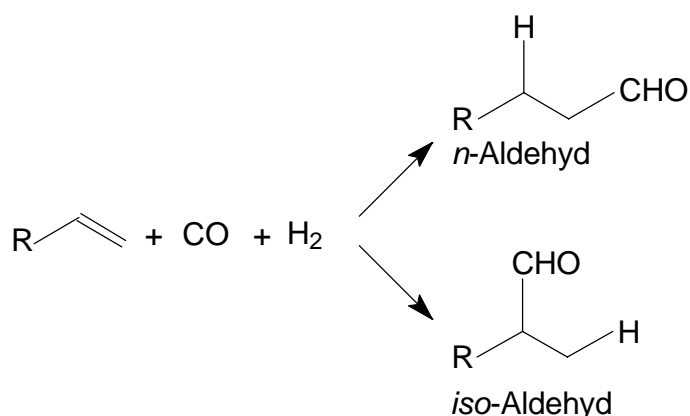


Abbildung 1.1: Schema der Hydroformylierung.

Die Hydroformylierung wurde von *Otto Roelen* im Jahr 1938 patentiert [ROE-38]. Er setzte Ethen mit einem Gemisch aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid an Cobalt-Thorium-Katalysatoren um und beobachtete die Bildung von Propionaldehyd sowie Diethylketon. Bereits vier Jahre später wurde die erste industrielle Oxo-Anlage im IG-Farben-Werk Leuna Merseburg in Betrieb genommen [BEN-73]. Heute ist die Hydroformylierung nach dem *Ziegler*-Verfahren zur Herstellung von Polyethylen und Polypropylen der bedeutendste Prozeß, bei dem metallorganische Katalysatoren eingesetzt werden. Die Weltjahresoxoproduktion belief sich 1995 auf über 6 Mio t/a [FRO-96a]. Dabei ist das mit über 2,4 Mio t/a wichtigste Produkt *n*-Butanal, das durch Hydroformylierung von Propen hergestellt wird. *n*-Butanal kann zu *n*-Butanol reduziert werden, das als Lösemittel Verwendung findet. Wichtiger ist aber die Aldolisierung von *n*-Butanal zu 2-Ethylhexenal, das nach zweistufiger Hydrierung zu 2-Ethylhexanol mit Phthalsäure verestert werden kann. Das so erhaltene Dioctylphthalat (DOP) wird als Weichmacher für PVC eingesetzt.

Die Hydroformylierung ist ein sehr einfacher und eleganter Weg zur Herstellung längererkettiger Aldehyde. Aus diesen lassen sich durch Hydrierung die entsprechenden Alkohole erzeugen, die u. a. als hochsiedende Lösemittel, in der kosmetischen Industrie

und besonders in der Waschmittelherstellung verwendet werden. Interessant sind mittel- und langkettige Alkohole auch als mögliche Alternative zu 2-Ethylhexanol zur Herstellung von PVC-Weichmachern. So führt die Umsetzung von Heptanolen mit Phthalsäure zu Diisooheptylphthalat (DIHP), das in PVC im Vergleich zu DOP bessere Produkteigenschaften bei niedrigen Temperaturen bewirkt und dabei weniger flüchtig ist.

Bis Mitte der siebziger Jahre basierten alle technischen Oxosynthesen auf Cobaltkatalysatoren. Diese Prozesse arbeiten bei Temperaturen von 150 bis 180 °C und Drücken zwischen 20 und 45 MPa. Ende der sechziger Jahre setzten *Pruett* und *Wilkinson* unabhängig voneinander Triphenylphosphin-Rhodium-Komplexe in der Hydroformylierung ein [PRU-69, PRU-70, WIL-68a, WIL-68b, WIL-69]. Mit diesen Katalysatoren können hohe Umsätze bei deutlich mildernden Bedingungen erreicht werden. Die dadurch möglichen Einsparungen infolge niedrigerer Energiekosten des Verfahrens, die hauptsächlich durch Heiz- und Kompressionskosten verursacht werden, rechtfertigen den Einsatz der wesentlich kostenintensiveren Rhodiumkatalysatoren. Die rhodiumkatalysierte Reaktion kann bei Temperaturen zwischen 25 und 120 °C sowie Drücken im Bereich 0,1 bis 5 MPa durchgeführt werden. Technische Bedingungen liegen typischerweise zwischen 1 und 4 MPa sowie 90 bis 110 °C. Darüber hinaus führen Rhodiumphosphinkatalysatoren gegenüber Cobaltphosphinkatalysatoren zu einem höheren Anteil an linearen Aldehyden, und es treten weniger Nebenreaktionen wie z. B. Hydrierungen auf [BAH-93]. Die technische Einführung des neuen Prozesses erfolgte 1974 und 1975 parallel bei *Union Carbide Corp.* und *Johnson Matthey & Co Ltd.* Bekannt geworden ist das Verfahren als *Low-Pressure-Oxo-Process (LPO)* [PRU-72, PRU-75, WIL-71, WIL-74].

In Hydroformylierungsprozessen liegen Edukte, Produkte und Katalysator im Reaktionsmedium homogen verteilt vor. Deshalb kommt der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches besondere Bedeutung zu. Eine Möglichkeit der Trennung von Katalysator und Reaktionsprodukten ist das Austreiben der Aldehyde mit Hilfe von Synthesegas, was im *UCC-Gas-Recycle-Process* genutzt wird [PRU-77]. Da die Aldehyde mit zunehmender Kettenlänge schwerer flüchtig werden, ist dieses Verfahren auf den Einsatz kurzkettiger Olefine begrenzt. Die technische Grenze für diese Form der Abtrennung liegt bei der Erzeugung von *n*-Hexanal.

Mit dem *Celanese-Verfahren* können Aldehyde bis zu *n*-Nonanal erzeugt werden [PAU-76, PAU-77]. Möglich gemacht wird dies durch eine weitere Trennstufe, die Reaktionsprodukte und Katalysator destillativ trennt. Eine Destillation bedeutet immer eine thermische Belastung für Produkte und Katalysator. Im Fall langkettiger Aldehyde kann es vor allem zur Bildung von Hochsiedern oder Dickölen kommen, die letztendlich der Verbrennung zugeführt werden müssen und so die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens

herabsetzen. Weiterhin kann der Katalysatorkomplex durch hohe Temperaturen zersetzt werden, wobei sowohl Crackreaktionen wie die Spaltung der P-C-Bindung unter Bildung von Benzol als auch Dimerisierungsreaktionen und Rhodiumclusterbildung auftreten [WIL-80]. Aus diesen Gründen erfolgt die Herstellung von über 90 % der hochsiedenden Oxoprodukte trotz ihrer verfahrenstechnisch bedingten Nachteile in cobaltphosphinkatalysierten Prozessen [FRO-98]. Wegen der höheren Hydrieraktivität von Cobalt gegenüber Rhodium werden in diesen Prozessen überwiegend Alkohole gewonnen, die thermisch weniger empfindlich sind als ihre entsprechenden Aldehyde. Das macht eine destillative Trennung von Katalysator und Reaktionsprodukten möglich. Die Trennung von Katalysator und Reaktionsprodukten bringt jedoch im Vergleich zum rhodiumkatalysierten LPO-Prozeß höhere Betriebskosten und eine schlechtere Rohstoffausnutzung mit sich, weil die Verwendung von Cobaltkatalysatoren neben den Oxoprodukten zu einem erheblichen Anteil von Hydrierungsprodukten führt.

Die Trennung von Katalysator und Reaktionsprodukten durch Extraktion ist im Vergleich zur Destillation schonender aber auch aufwendiger. *Union Carbide Corp.* entwickelte ein Verfahren zur Hydroformylierung von α -Olefinen der Kettenlängen C_8 bis C_{14} . Zum Einsatz kommt dabei ein monosulfonierter Triphenylphosphin-Rhodium-Komplex, der nach der Herstellung der gewünschten Aldehyde in einem vierstufigen Trenn- und Aufarbeitungsverfahren wiedergewonnen wird. Darüber hinaus ist durch die extraktive Trennung eine zusätzliche Reinigungsstufe der Reaktionsprodukte erforderlich. Das Verfahren wird dadurch insgesamt sehr kostenintensiv.

Es besteht daher ein Bedarf an einem rhodiumkatalysierten Verfahren zur Hydroformylierung längerkettiger Olefine, das eine kostengünstige und vollständige Rückgewinnung des Katalysators ermöglicht oder im Idealfall ganz auf eine Trennstufe für Katalysator und Reaktionsprodukte verzichten kann.

Verschiedene Ansätze, die erforderliche Trennstufe zu umgehen, konnten bis jetzt keine zufriedenstellende Lösung der Hydroformylierung von Olefinen der Kettenlängen C_8 bis C_{14} bieten (vgl. Kapitel 2). Gute Katalysatoraktivitäten sind mit Katalysatorverlusten oder aufwendigen und kostenintensiven Rückgewinnungsstufen verbunden. Bisher entwickelte stabile Katalysatoren weisen zu geringe Aktivitäten auf und kommen für eine technische Nutzung nicht in Betracht.

Der an dieser Stelle offensichtliche Optimierungsbedarf und das mögliche wirtschaftliche Potential einer Problemlösung waren die Motivation für die vorliegende Arbeit. Ziel war es, einen neuen Katalysator zu entwickeln, der eine hohe Aktivität mit hoher Stabilität verbindet und eine Katalysatorabtrennung im technischen Verfahren unnötig macht.

Im einzelnen unterteilt sich die Entwicklung und Untersuchung des Katalysators im Rahmen dieser Arbeit in drei Bereiche:

1. Es soll ein Katalysator auf Rhodium-Phosphin-Basis entwickelt werden, der im Gegensatz zu den bekannten Systemen eine hohe Hydroformylierungsaktivität mit hoher Stabilität verbindet. Dieser neu entwickelte Katalysator soll eingehend charakterisiert und optimiert werden. Die hierzu gewonnenen Ergebnisse sind in Kapitel 7 zusammengefaßt.
2. In weiteren Untersuchungen soll dieser Katalysator in der Hydroformylierung länger-kettiger Olefine erprobt und der Einfluß von Reaktionsparametern auf die Reaktion festgestellt werden. Wegen der wirtschaftlichen Bedeutung wird als Modellsubstanz 1-Hexen verwendet. Diese Ergebnisse werden in Kapitel 8 vorgestellt und diskutiert.
3. Basierend auf den gewonnenen Kenntnissen soll weiterhin ein Modell entwickelt werden, das es ermöglicht, den Reaktionsverlauf zu beschreiben und ein technisches Verfahren auszulegen. Anhand dieses Modells sollen die experimentellen Ergebnisse durch Simulationsrechnungen überprüft werden. Die Ergebnisse der Modellierung sind in Kapitel 9 aufgeführt.

Ausgangspunkt für die Katalysatorentwicklung war das Modell der Säureadsorption an Aktivkohle nach *Boehm* und *Voll* (vgl. Kapitel 4.2.2). Danach ist es in Verbindung mit Protonensäuren möglich, Anionen an basischen Oberflächenoxiden von Aktivkohlen zu heterogenisieren. Wird als Katalysator ein anionischer Edelmetallkomplex verwendet, sollte es möglich sein, diesen durch elektrostatische bzw. dipolare Wechselwirkungen auf Aktivkohle als Trägermaterial zu immobilisieren. Als anionischer Rhodiumkomplex soll der aus dem RCH-RP-Verfahren bekannte, mehrfach negativ geladene Carbonylhydrido-tris-*m*-sulfo-triphenylphosphin-rhodium(I)-Komplex, $\text{HRh}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_3]_3$, in Form seines Natriumsalzes eingesetzt werden.

2 Hydroformylierung

2.1 Bedeutung der Hydroformylierung

Mit einer Weltjahresproduktion von über 6 Mio t/a Oxoprodukten (1995) gehört die Hydroformylierung zu den wichtigsten homogenkatalysierten Reaktionen unter Beteiligung eines Metallzentrums [FRO-96b]. Die Hauptproduktionsstätten liegen in den USA, Deutschland und Japan [FAL-93a].

Die durch Hydroformylierung erhaltenen Aldehyde sind wichtige Zwischenprodukte in der Chemischen Industrie. Sie lassen sich leicht zu Alkoholen reduzieren und finden meist als Weichmacher, Lösemittel und Detergentien Verwendung. Darüber hinaus haben Aldehyde eine große Bedeutung für den Feinchemikalienbereich. Von ihnen lassen sich die folgenden Verbindungsklassen ableiten [FRO-96a]:

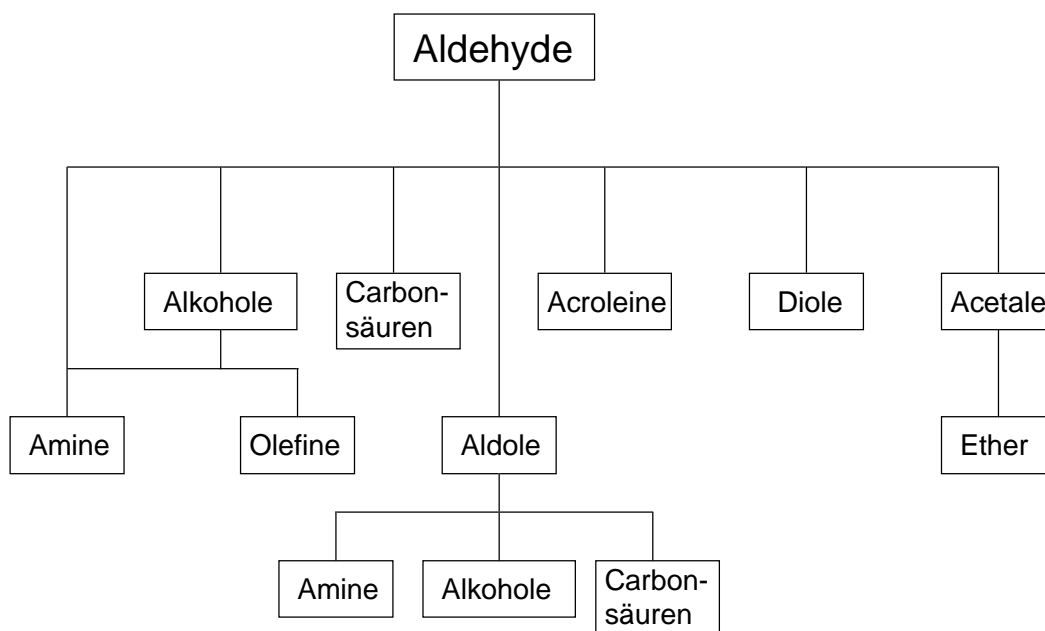


Abbildung 2.1: Von Aldehyden ableitbare Verbindungsklassen [FRO-96a].

Das bedeutendste Produkt der Oxosynthese ist Butanal (vgl. Abbildung 2.2), das bei der Hydroformylierung von Propen in den zwei Isomeren *n*- und *iso*-Butanal entsteht [BEL-99]. Für *iso*-Butanal gab es lange keinen Markt, so daß sich die Forschungsarbeiten aus wirtschaftlichen Gründen auf die Verbesserung des *n/iso*-Verhältnisses konzentrierten. Bereits 1990 konnten *n/iso*-Verhältnisse von 99:1 erreicht werden. Da parallel dazu Anwendungen für *iso*-Butanal gefunden wurden, stehen hohe *n/iso*-Verhältnisse heute nicht mehr im Zentrum des Forschungsinteresses. *iso*-Butanal kann mit Formaldehyd zu Neopentylglycol umgesetzt, zu Methacrylsäure oxidiert oder auch

katalytisch zu den Ausgangsstoffen CO, H₂ und Propen pyrolysiert werden [FAL-70a, FAL-70b, WEI-88].

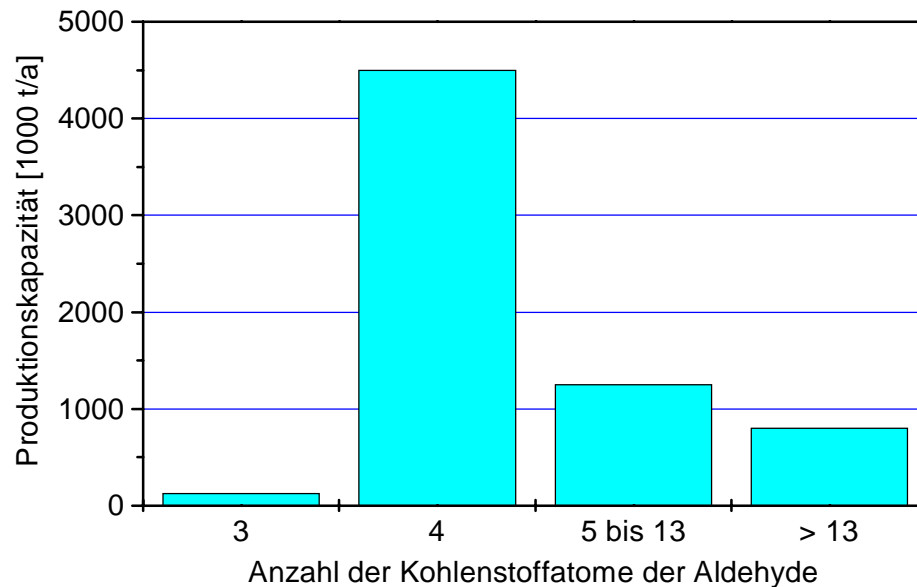


Abbildung 2.2: Produktionskapazitäten für Oxoprodukte [BEL-99].

Die linearen längerkettigen Aldehyde im Bereich $> C_6$ und die aus ihnen abgeleiteten Alkohole haben nur geringe kommerzielle Bedeutung. Sie werden im wesentlichen in der Kosmetischen Industrie oder als Waschmittel verwendet [FAL-98]. Ihre verzweigten Isomere hingegen werden vielfach nach Veresterung mit Phthalsäure als Weichmacher für PVC eingesetzt. So hat die Firma *Exxon* Diisooheptylphthalat unter dem Namen *Jayflex 77*[®] in den Markt eingeführt [FAL-93a]. Mischungen von C₇/C₉/C₁₁ Alkoholen vertreiben u. a. die Unternehmen *Monsanto*, *Shell*, *Imperial Chemical Industries (ICI)* und *Kuhlmann* unter den Markennamen *Dobanal 91*[®], *Linevol 79*[®] und *Linevol 911*[®] sowie *Alphanol 79*[®] [ICI-83, KUH-83, MON-83, SHE-78]. Diese werden durch Oxosynthese von Mischungen aus C₆/C₈/C₁₀ Olefinen hergestellt und ebenfalls als PVC-Weichmacher eingesetzt. 70 bis 80 % der erzeugten Alkohole finden in der Weiterverarbeitung zu Weichmachern Verwendung [FAL-93a].

Weitere Einsatzmöglichkeiten der Alkohole sind Lösemittel oder Löslichkeitsvermittler, Pestizide, Fungizide, Flotationsmittel und Frostschutzmittel.

2.2 Technische Verfahren

2.2.1 Katalysatoren

Ein Hydroformylierungskatalysator besteht aus einem Übergangsmetall, das in der Lage ist, ein Metallcarbonylhydrid zu bilden. Optional können diese Metallcarbonylhydrid-Komplexe durch Liganden modifiziert werden. Als Zentralatom kommen die Elemente der 8. Nebengruppe des Periodensystems in Betracht, wobei für die nicht modifizierten Katalysatoren folgende Reihenfolge der Aktivität gefunden wurde [PRU-90]:



Zum technischen Einsatz kommen nur Cobalt und Rhodium. Tabelle 2.1 gibt eine Übersicht über die verschiedenen industriellen Oxoverfahren [COR-95].

Katalytisches Zentrum	Cobalt		Rhodium		
Ligand	/	PBu ₃	/	P(C ₆ H ₅) ₃	P(C ₆ H ₄ SO ₃ H) ₃
Aktiver Komplex	Co(CO) ₄ H	CoL(CO) ₃ H	Rh(CO) ₄ H	RhL ₃ (CO)H	RhL ₃ (CO)H
Prozeß	BASF	Shell	Ruhrchemie	LPO	RCH/RP
Temperatur [°C]	150-180	160-200	100-140	60-120	110-130
Druck [MPa]	20-30	5-15	20-30	1-5	4-6
Produkte	Aldehyde	Alkohole	Aldehyde	Aldehyde	Aldehyde
<i>n</i> / <i>iso</i> -Verhältnis (Propen)	80:20	88:12	50:50	92:8	95:5
Anteil an Nebenprodukten	mittel	hoch	niedrig	niedrig	niedrig
Vergiftungsneigung	niedrig	mittel	hoch	/	hoch
Aufarbeitung des Reaktionsgemisches	verschieden	Druckdestillation	verschieden	Destillation	Phasentrennung

Tabelle 2.1: Vergleich industrieller Oxoverfahren [COR-95].

In den Oxoverfahren mit nicht modifizierten Katalysatoren sind hohe Drücke zur Stabilisierung der Carbonyl-Hydrido-Komplexe notwendig. Diese liegen im Fall der Cobaltkatalysatoren im Bereich zwischen 20 und 30 MPa. Durch den Einsatz von Tributylphosphin als stabilisierenden Liganden gelang es, den erforderlichen Reaktionsdruck auf 3 bis 10 MPa abzusenken. Dabei erhöht sich gleichzeitig das *n*/*iso*-Verhältnis, und die Katalysatoraktivität sinkt. Darüber hinaus steigt durch die Einführung der

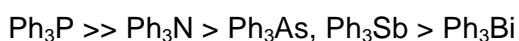
Phosphinliganden die Hydrieraktivität des Katalysators, was zur vermehrten Bildung von Alkoholen oder Alkanen als Nebenprodukten führt. Kommerziell wird das Verfahren von *Shell* zur Erzeugung von Alkoholen verwendet [SLA-66, SLA-68].

Im Vergleich zu den auf Cobalt basierenden Verfahren arbeiten rhodiumphosphinkatalysierte Verfahren bei deutlich geringeren Drücken zwischen 1 und 6 MPa, woraus sich der allgemeine Prozeßname *Low-Pressure-Oxo-Process* (LPO) ableitet. Neben den daraus resultierenden Einsparungen von Betriebskosten durch reduzierte Kompressionskosten bietet Rhodium weitere wesentliche Vorteile. Hier sind insbesondere die deutlich höhere Aktivität, Selektivität und die Verbesserung des *n/iso*-Verhältnisses zu nennen. In Verbindung mit der längeren Lebensdauer der Rhodiumkatalysatoren führten diese Gründe dazu, daß Rhodiumverfahren in der Vergangenheit viele cobaltkatalysierte Verfahren verdrängt haben [COR-95].

Die aktuelle Forschung konzentriert sich auf die Metalle Rhodium, Cobalt, Ruthenium und Platin. Dabei steht insbesondere die Modifikation der Komplexe durch Entwicklung neuer Liganden im Zentrum des Interesses. Mehr als 250 Veröffentlichungen und Patente jährlich beschäftigen sich mit dem Thema Hydroformylierung. Die meisten davon stellen neue Ligandenstrukturen vor, so daß es mittlerweile eine kaum überschaubare Anzahl möglicher aktiver Hydroformylierungskatalysatoren gibt. Im folgenden werden die wichtigsten Ligandenklassen kurz vorgestellt.

2.2.1.1 Phosphine

Die meisten Ligandensynthesen in der Literatur sind auf dem Gebiet der Phosphine zu finden [COR-95]. Technisch zum Einsatz kommen vor allem Triphenylphosphin (TPP), das davon abgeleitete Triphenylphosphinoxid (TPPO) und Tributylphosphin. Stickstoffhaltige Liganden wie Amine, Amide oder Isonitrile zeigen im Vergleich zu Phosphinen eine geringere Aktivität in der Oxosynthese. *Carlock* setzte die Elemente der 5. Hauptgruppe des Periodensystems in Form ihrer Triphenylverbindung in der Hydroformylierung von 1-Dodecen ein und fand folgende Reihenfolge der Aktivität, wobei er Rhodium als Zentralatom verwendete [CAR-84]:



Trotz intensiver Forschung ist ein rationales Design von neuen aktiven Liganden schwierig. Verschiedene Ansätze z. B. von *Tolman* oder *Casey* haben zum Verständnis der Wirkungsweise der Liganden beigetragen, aber eine Vorhersage der Aktivität eines neuen Liganden ist immer noch sehr schwierig [CAS-90, COR-95, TOL-74]. Die Suche nach aktiven Liganden berücksichtigt heute elektronische und sterische Effekte der

Phosphine und verwendet auch mathematische Methoden wie *Molecular Modelling*. Dennoch werden interessante Phosphine häufig zufällig durch systematisches "Abarbeiten" bestimmter Strukturen gefunden. In Abbildung 2.3 ist eine Auswahl aktiver Phosphinliganden dargestellt. Das Phosphanorbornadien *NORBO* wurde von *Neibecker* in der Hydroformylierung eingesetzt [NEI-89]. Die Phosphine *BISBI* und *NAPHOS* wurden bei *Eastman Kodak* entwickelt [DEV-87]. Sie zeigen im Vergleich zu TPP deutlich höhere Aktivitäten und Regioselektivitäten bezüglich linearer Produkte. Ein technischer Einsatz scheiterte bislang an der zu geringen Katalysatorstabilität und hoher Herstellkosten der Liganden [COR-95].

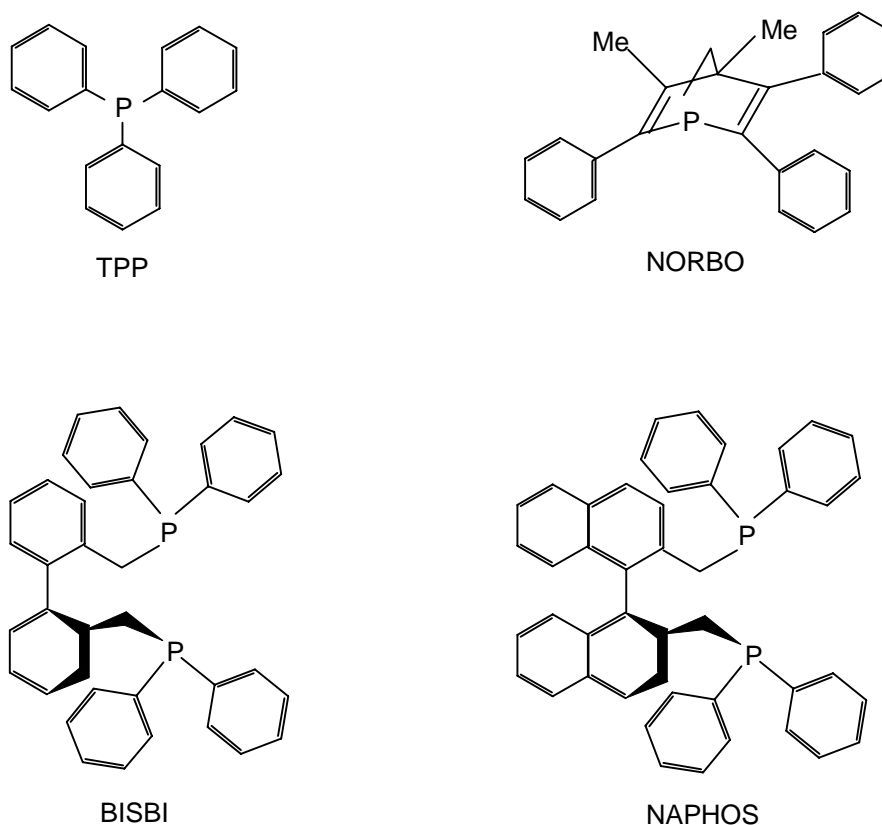


Abbildung 2.3: Phosphinliganden.

Herrmann entwickelte wasserlösliche Phosphinliganden, die auf den in Abbildung 2.3 dargestellten Phosphinen basieren [HER-93, HER-95a, HER-97]. Durch Einführung von Sulfonsäuregruppen in die aromatischen Reste ist es möglich, diese in der Zweiphasenkatalyse zu verwenden (vgl. Kapitel 2.2.3). Im kommerziell bedeutenden *Ruhrchemie-Rhône-Poulenc-Verfahren* wird als Ligand dreifach sulfoniertes Triphenylphosphin (TPPTS) eingesetzt. Die Entwicklung wasserlöslicher Liganden wurde von verschiedenen Forschungsgruppen aufgegriffen, die zum Teil beachtliche Erfolge aufweisen konnten [BIS-99, BIS-00; CAS-99, KAN-99].

Hanson synthetisierte oberflächenaktive Liganden, die ebenfalls über Sulfonsäuregruppen verfügen, und setzte sie in der Zweiphasenkatalyse von 1-Octen und 1-Tetradecen ein [HAN-97, HAN-98a]. Abbildung 2.4 zeigt einen Liganden, mit dem gute Aktivitäten erzielt werden konnten. Die Abtrennung des Katalysators vom Reaktionsmedium erfolgt durch Zugabe einer Salzlösung, wodurch der Katalysator als leicht separierbarer Niederschlag ausfällt.

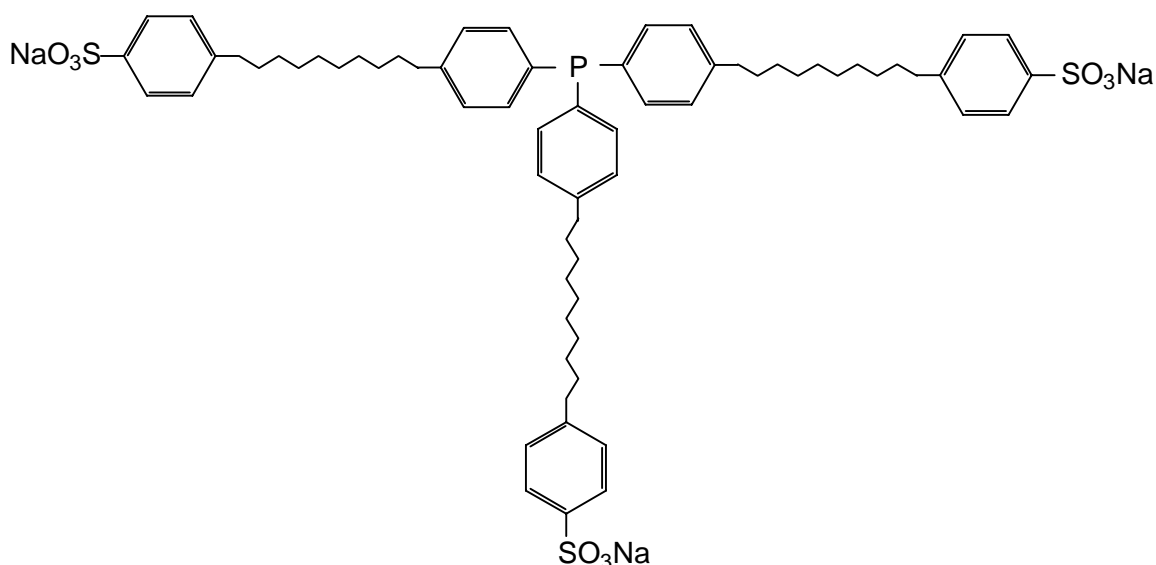


Abbildung 2.4: Oberflächenaktiver Ligand nach [HAN-97].

2.2.1.2 Phosphite

In der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung wurden unter Verwendung von Phosphit-Liganden beachtliche Erfolge erzielt. *Van Leeuwen* setzte sowohl Mono- als auch Biphosphite der allgemeinen Formel $(RO)_3P$ in der rhodiumkatalysierten Oxosynthese längererkettiger α -Olefine ein und stellte hohe Aktivitäten fest [LEE-91]. Insbesondere Olefine mit sterisch gehinderten Doppelbindungen wie 2,2-Dialkyl-1-Alkene werden mit hohen Reaktionsraten hydroformyliert [FRO-96e]. Ein einfaches Monophosphit (1) ist in Abbildung 2.5 dargestellt.

Technisch eingesetzt werden Phosphitliganden in der Hydroformylierung von 3-Pentensäuremethylester. In Abbildung 2.5 ist ein Ligand (2) dargestellt, der von *Union Carbide* entwickelt und bei *BASF* zur Herstellung von 5-Formylvaleriansäuremethylester verwendet wird [BIL-87, ROE-94]. Durch die sterisch sehr anspruchsvollen Liganden werden in Verbindung mit guten Aktivitäten *n/iso*-Verhältnisse erzielt, die bei ca. 6:1 zugunsten des linearen Oxoproduktes liegen.

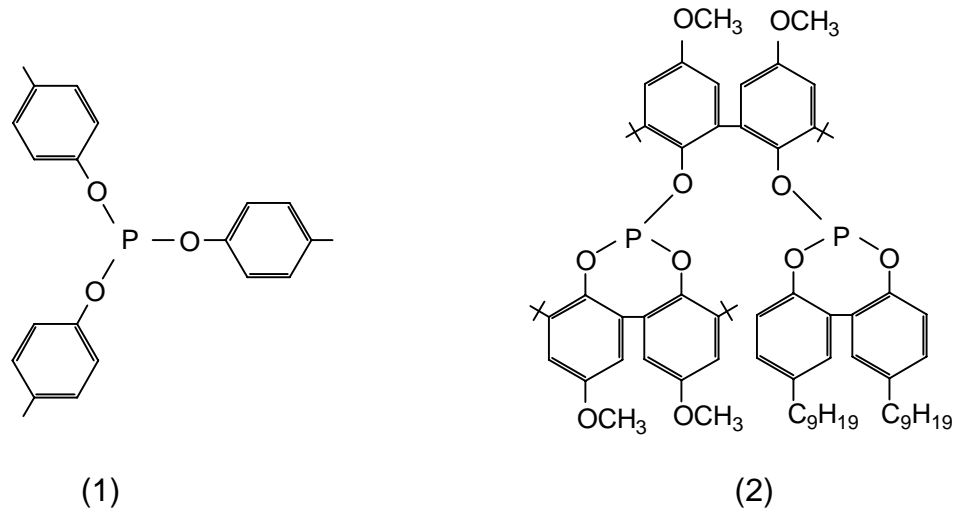


Abbildung 2.5: Mono- und Biphosphite [BIL-87, LEE-91].

2.2.2 Verfahrenstechnische Aspekte

Die verfahrenstechnischen Aspekte werden im folgenden vor dem Hintergrund der Trennung von Reaktionsmedium und Katalysator beleuchtet und am Beispiel des *UCC-Prozesses* sowie des *Ruhrchemie-Rhône-Poulenc-Verfahrens* erläutert. Die in Kapitel 2.2.1 aufgeführten Vorteile von Rhodium gegenüber Cobalt stehen einem deutlich höheren Preis gegenüber. Im Vergleich zu Cobalt ist Rhodium ca. um den Faktor 1000 teurer [WAF-00]. Daher müssen Katalysatorverluste im Verfahren sehr gering gehalten werden ($< 0,3$ ppm), um die Wirtschaftlichkeit zu gewährleisten [COR-75].

2.2.2.1 Der UCC-Prozeß

In Abbildung 2.6 ist die modernste Variante des *UCC-Prozesses* dargestellt, nach dem die meisten LPO-Anlagen arbeiten [BUN-86]. Das Verfahren ist durch thermische Trennung von Katalysator und Reaktionsprodukten sowie Rückführung der Katalysatorlösung gekennzeichnet.

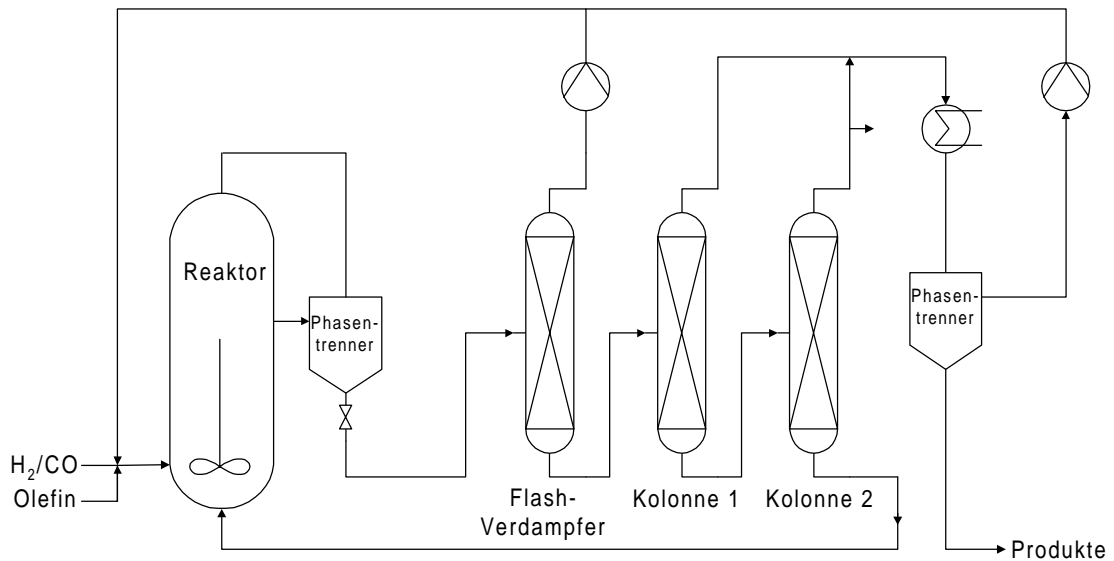


Abbildung 2.6: Schema des UCC-Prozesses.

Aus dem Reaktor wird ein Flüssigkeitsstrom entnommen, der sich aus einer Mischung von Aldehyden, dem Rhodium-Phosphin-Komplex, freiem Phosphin und hochsiedenden Aldehydkondensationsprodukten zusammensetzt. Diese Mischung passiert zunächst einen Phasentrenner, aus dem gasförmige Bestandteile in den Reaktor zurückgeführt werden. Die Flüssigphase wird über ein Entspannungsventil in einen Flash-Verdampfer überführt. Dort werden Inerte und nicht umgesetztes Edukt über Kopf abgezogen und nach Kompression wiederverwertet. Die anschließende Trennung der flüssigen Bestandteile erfolgt in einer ersten Rektifikationskolonne, deren Kopfstrom aus den hergestellten Aldehyden besteht. Der Flüssigkeitsstrom wird in einer zweiten Kolonne bei ca. 0,15 bar rektifiziert und der in Kondensationsprodukten gelöste Katalysator zusammen mit Triphenylphosphin in den Reaktor zurückgeführt. Die einzelnen Produktströme werden vereinigt, kondensiert und fallen nach einer weiteren Phasentrennung in flüssiger Form an.

Das Verfahren ist für Olefine bis zu einer Kettenlänge von C_8 einsetzbar. Mit zunehmender Kettenlänge werden die erforderlichen Rektifizierungsbedingungen in der zweiten Kolonnen zu drastisch. Sie führen zu einer nachhaltigen Schädigung des Katalysators und zur unerwünschten Bildung von Hochsiedern. Für die Herstellung kommerziell interessanter, langkettiger Olefine ist das Verfahren daher nicht geeignet.

2.2.3 Das Ruhrchemie-Rhône-Poulenc-Verfahren

Die Synthese wasserlöslicher Phosphinliganden durch *Kuntz* führte zur Entwicklung der *Zweiphasenkatalyse*, die industriell durch die Firmen *Ruhrchemie AG* und *Rhône-Poulenc* verwirklicht wurde [COR-84a, COR-84b, COR-97, KUN-87]. Die erste Anlage zur Hydroformylierung von Propen mit einer Kapazität von 100.000 t/a wurde 1984 in Betrieb genommen. Ihre Kapazität liegt heute bei ca. 500.000 t/a [COR-95, WAF-00]. Kernstück des Verfahrens ist die Abtrennung des Katalysators von den Reaktionsprodukten durch Erzeugung zweier praktisch nicht miteinander mischbaren flüssigen Phasen, die durch einfache Phasenseparation getrennt werden können. Die Phasen bestehen zum einen aus einer wässrigen Phase, in der der Katalysator gelöst ist, und zum anderen aus einer organischen Phase, die aus den Reaktionsprodukten *n*- und *iso*-Butanal gebildet wird.

Abbildung 2.7 zeigt das Schema des *RCH/RP-Verfahrens* [WIE-95].

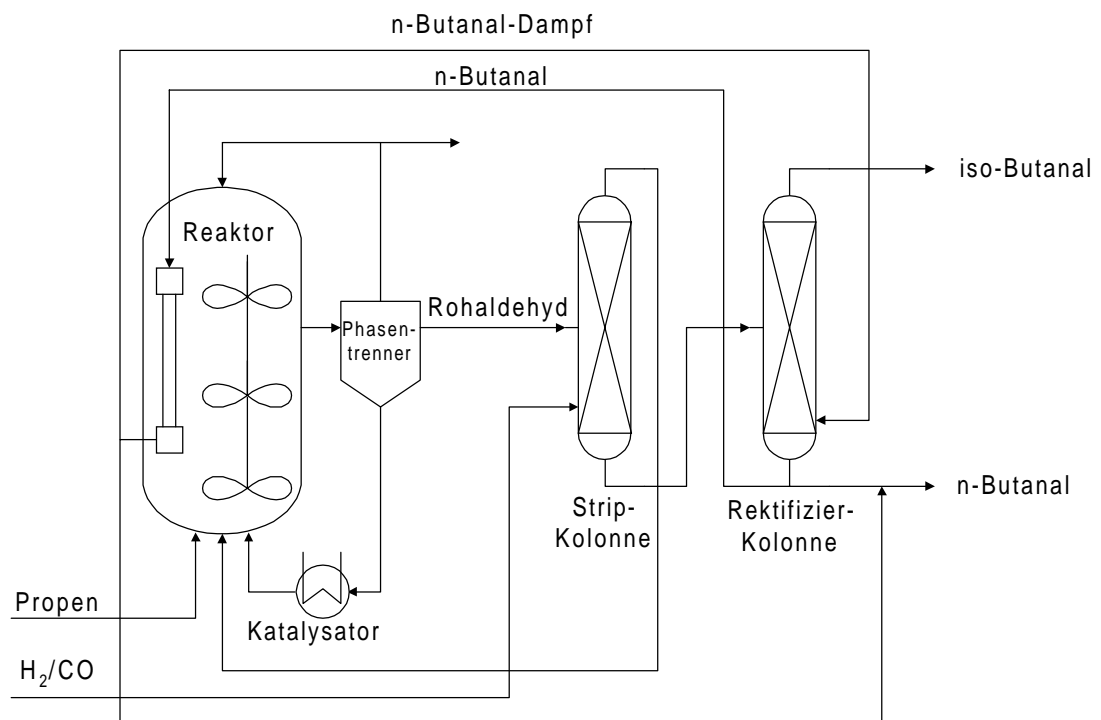


Abbildung 2.7: Schema des Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Verfahrens.

Die Reaktion findet in einem kontinuierlichen Rührkesselreaktor mit Begasungsrührer statt. Das intensiv gerührte Gemisch wird in einen Phasenabscheider überführt, in dem die Trennung der wässrigen Katalysatorlösung von der organischen Phase erfolgt und die nicht umgesetzten gasförmigen Bestandteile über Kopf abgezogen werden. Die Katalysatorlösung wird über einen Wärmetauscher zur Erzeugung von Prozeßdampf

geleitet und ebenso wie die gasförmigen Edukte zurück in den Reaktor überführt. Die organische Phase aus Rohaldehyd gelangt in eine Stripkolonne, in der Propen durch frisches Synthesegas ausgetrieben wird. In einer daran anschließenden Rektifizierkolonne erfolgt die Trennung des Rohaldehyds in *n*- und *iso*-Butanal. Die hierfür erforderliche Energie liefert die Reaktionswärme der Oxosynthese. Durch einen Fallfilmverdampfer innerhalb des Reaktors kann diese auf *n*-Butanal übertragen werden, das so erhitzt als Heizmedium in der Rektifizierkolonne fungiert.

Die Reaktion findet in einer Phasengrenzschicht zwischen organischer und wäßriger Phase statt [COR-98]. Da die Löslichkeit eines Olefins mit zunehmender Kettenlänge in der wäßrigen Grenzschicht sinkt, werden mit höheren Olefinen nur niedrige Reaktionsgeschwindigkeiten erreicht. Das führt dazu, daß das *RCH/RP-Verfahren* ab einer Kettenlänge von C₆ nicht mehr wirtschaftlich arbeitet. Der Einsatz von Cosolventien wie Ethanol erhöht die Löslichkeit und somit auch die Reaktionsgeschwindigkeit, führt jedoch zu einem höheren Katalysatorverlust, so daß sich die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens dadurch nicht verbessert [HAN-98b].

2.3 Mechanismus der Hydroformylierung

Anfang der sechziger Jahre formulierten *Heck* und *Breslow* einen Katalysezyklus der cobaltkatalysierten Hydroformylierung [HEC-61, HEC-63]. Dieser baute auf theoretischen Überlegungen auf und wurde später durch experimentelle Ergebnisse bestätigt. Ein Mechanismus der rhodiumphosphinkatalysierten Oxosynthese geht auf *Wilkinson* zurück [WIL-68a, WIL-68b]. Dieser Ende der sechziger Jahre aufgestellte und belegte dissoziative Mechanismus geht von einem mit Triphenylphosphin modifizierten Hydrido-Carbonyl-Rhodium-Komplex aus und wird bis heute akzeptiert (vgl. Abbildung 2.8). Einleitender Schritt ist die Abspaltung eines Phosphinliganden, durch den der katalytisch aktive, 4-fach koordinierte Rhodium-Komplex gebildet wird (1). Durch Anlagerung eines Olefins (2) entsteht zunächst ein π -Komplex, der sich nach Übertragung eines Wasserstoffatoms (3) in einen σ -Alkyl-Komplex umlagert. Die Ausbildung der Rhodium-Kohlenstoff- σ -Bindung kann an beiden C-Atomen der olefinischen Doppelbindung erfolgen. Je nach Ausrichtung resultieren hieraus die linearen oder verzweigten Isomere. Nach Addition von CO (4) erfolgt die Insertion zum Acyl-Komplex (5). Durch oxidative Addition von Wasserstoff (6) entsteht ein 6-fach koordinierter Rhodium-Komplex, aus dem sich unter reduktiver Eliminierung des gebildeten Aldehyds wieder der Hydrido-Carbonyl-Diphosphin-Komplex bildet (7).

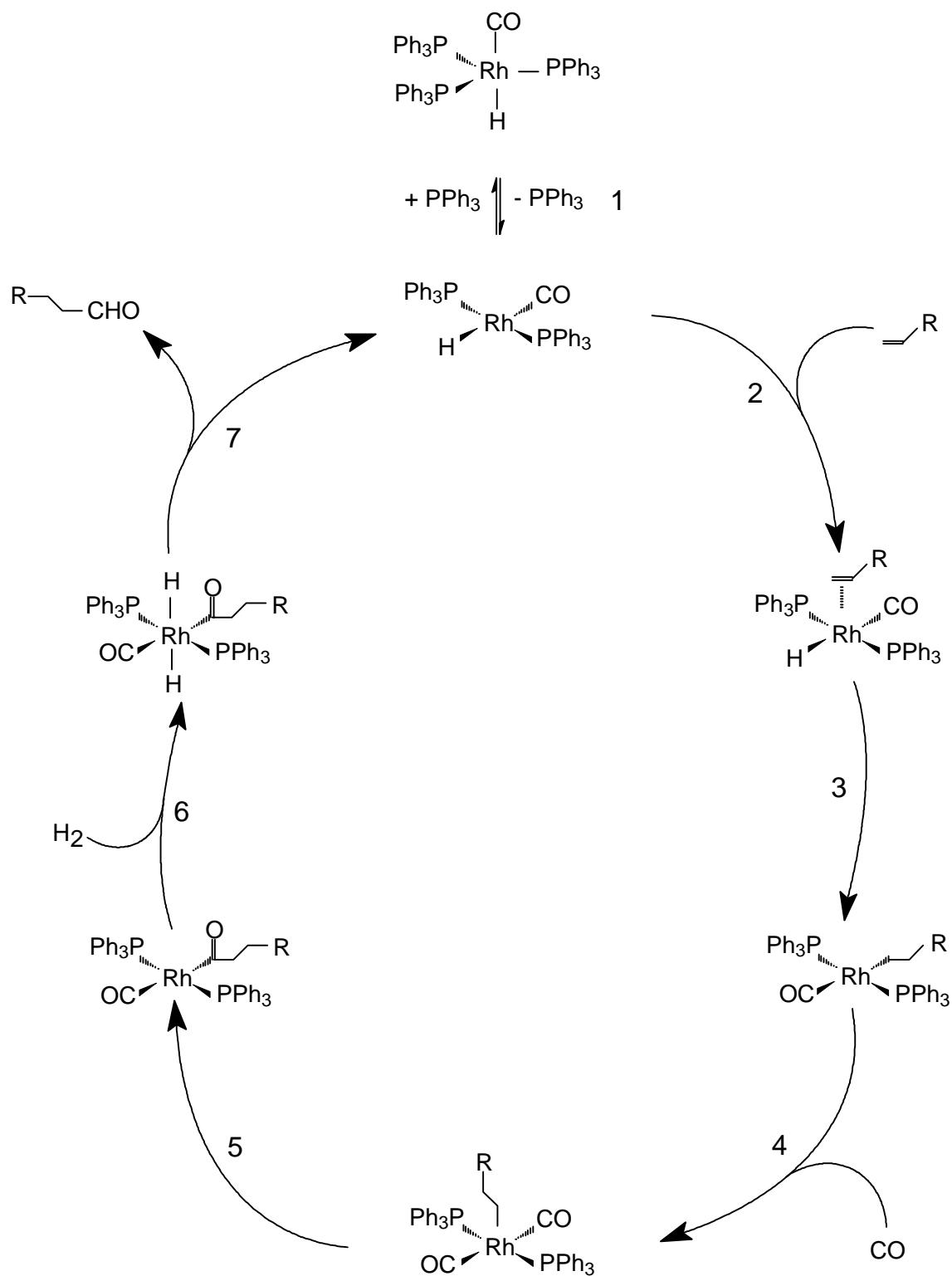


Abbildung 2.8: Katalysezyklus der rhodiumtriphenylphosphinkatalysierten Hydroformylierung nach Wilkinson.

Dem Katalysezyklus sind verschiedene Dissoziationsgleichgewichte vorgelagert (vgl. Abbildung 2.9). Triphenylphosphin und Kohlenmonoxid stehen in Konkurrenz um die Koordinationsplätze am zentralen Rhodiumatom. Die Gleichgewichte lassen sich daher durch Variation der Liganden- und CO-Konzentration verschieben. Hohe Phosphinkonzentrationen und niedriger CO-Partialdruck führen zur Bildung der CO-armen Komplexe A und B. Die Erhöhung des CO-Partialdruckes in Verbindung mit niedrigen Phosphinkonzentrationen begünstigt die Bildung der CO-reichen Komplexe C und D. Weiterhin verschiebt die Verwendung von sterisch anspruchsvollen Phosphinliganden die Gleichgewichte zugunsten der Verbindungen C und D [OSW-92].

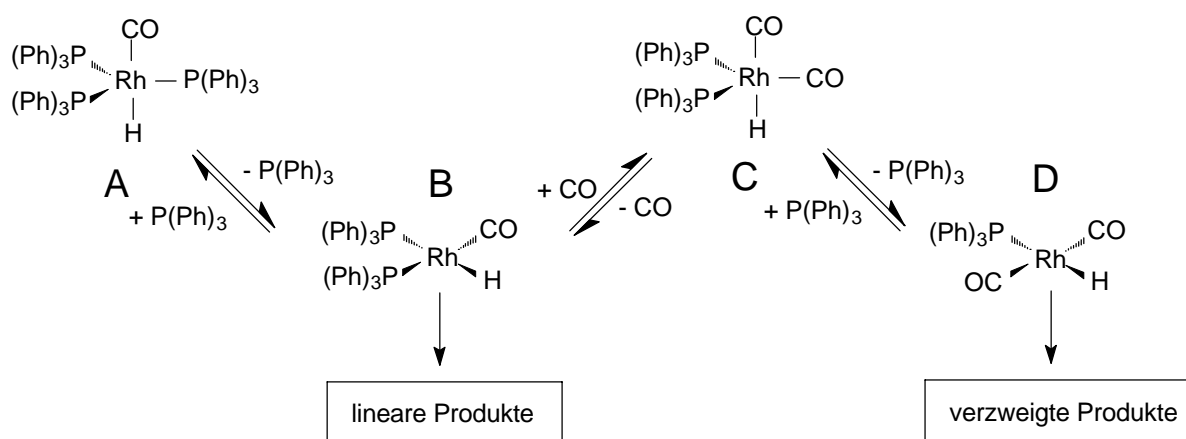


Abbildung 2.9: Dissoziationsgleichgewichte des modifizierten Rhodiumkatalysators.

Die Komplexe B und D sind 16-Elektronenkomplexe und können den Katalysezyklus starten. Im direkten Vergleich ist der Dicarbonylkomplex D sterisch weniger gehindert als der analoge Diphosphinkomplex B. Daher wird D für einen höheren Anteil des verzweigten Aldehyds verantwortlich gemacht, weil für dessen Bildung ein größerer Raumbedarf erforderlich ist [WIL-70].

3 Heterogenisierung von Katalysatoren

3.1 Vorbemerkung

Der wesentliche verfahrenstechnische Unterschied zwischen heterogen- und homogenkatalysierten Verfahren ist die zusätzliche Trennstufe des homogenen Prozesses, in der die Produktphase von dem darin gelösten molekularen Homogenkatalysator getrennt wird. Diese Trennstufe besteht in der Regel aus einer Extraktion, Destillation oder Rektifikation und ist im Vergleich zum heterogenen Verfahren mit zusätzlichen Kosten verbunden. Diese Kosten entstehen zum einen durch höhere Investitionskosten und insbesondere durch die Betriebskosten der Trenneinheit.

Um diese Kosten zu vermeiden und trotzdem die Vorteile der homogenen Katalyse, z. B. in der Synthese chiraler Moleküle, zu nutzen, zielten in der Vergangenheit viele Arbeiten darauf ab, die zusätzliche Trennstufe zu umgehen. Die meisten Ansätze orientierten sich an der heterogenen Katalyse, in der die Katalysatoren fast ausschließlich in fester Form eingesetzt werden. Daher wurden Wege gesucht, homogene Katalysatorkomplexe auf einem festen Trägermaterial zu verankern. Diese Verankerung findet in der Literatur viele Bezeichnungen. Zu nennen sind insbesondere *Heterogenisierung*, *Immobilisierung*, *trägerfixierte Katalysatoren* oder *Hybridkatalysatoren* [HAG-96a]. Während die beiden letzten Begriffe ein System beschreiben, das aus einem festen Träger und einem darauf fixierten Komplex besteht, werden die Begriffe *Heterogenisierung* und *Immobilisierung* auch für die Flüssig/flüssig-Katalyse verwendet, bei der Katalysator und Reaktionspartner in verschiedenen flüssigen Phasen vorliegen [HER-93].

Trägerfixierte Katalysatoren werden z. Zt. nicht industriell eingesetzt. Ursache hierfür ist, daß bisher entwickelte Katalysatoren zu niedrige Standzeiten aufweisen, die auf das Auswaschen der aktiven Spezies vom Trägermaterial zurückzuführen sind [COR-95]. Dieses Auswaschen wird auch als *Leaching* bezeichnet [HAG-96b]. Ein weiterer Nachteil ist die im Vergleich zur Homogenen Katalyse geringere Aktivität des Hybridkatalysators. Dieser Aktivitätsverlust läßt sich auf die sterische Hinderung des fixierten aktiven Zentrums zurückführen, das nicht mehr von allen Seiten zugänglich ist. Außerdem können Diffusionseffekte in den Poren des Trägermaterials eine Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit bewirken.

Die Vorteile eines immobilisierten Systems sind dennoch so überzeugend, daß sich weitere Arbeit auf diesem Forschungsfeld lohnt. Diese Vorteile beinhalten:

- Vermeidung einer Katalysatorabtrennungs- und -rückführstufe im Prozeß.
- Einsatz in der Synthese von chiralen Molekülen durch Verwendung chiraler Liganden.
- Einfachere Modifizierung der aktiven Spezies als bei klassischen heterogenen Systemen.
- Möglichkeit zur Herstellung multifunktionaler Katalysatoren durch verschiedene aktive Komponenten.
- Stabilisierung von hochaktiven, koordinativ ungesättigten Systemen, die in Lösung labil sind.

Im folgenden werden verschiedene Heterogenisierungsmöglichkeiten vorgestellt. Im Fall der Immobilisierung auf festen Trägermaterialien sind die entwickelten Systeme nach der Bindungsart zwischen Träger und Metallkomplex gegliedert. Die Vorstellung der Flüssig/flüssig-Verfahren erfolgt anhand der jeweils beteiligten flüssigen Phasen.

3.2 Immobilisierung auf festen Trägermaterialien

3.2.1 Kovalente Immobilisierung

Die kovalente Immobilisierung eines Metallkomplexes beruht darauf, daß eine Koordinationsstelle am Metallzentrum von einem Liganden besetzt wird, der zuvor auf einem festen Trägermaterial verankert wurde. Ein Beispiel dieser Heterogenisierung wurde von *Allum* für die Hydroformylierung von 1-Hexen zu *n*-Heptanal genutzt [ALL-76]. Als Trägermaterial dient mit Divinylbenzol quervernetztes Polystyrol, auf dessen Oberfläche Triphenylphosphin verankert wird. Dieses fixierte Phosphin fungiert als Ligand an einen Rhodiumkomplex, was zur Immobilisierung des Metallkomplexes führt (Abbildung 3.1). Ähnliche Systeme wurden von *Pittman* und *Ro* entwickelt [PIT-75, RO-91].

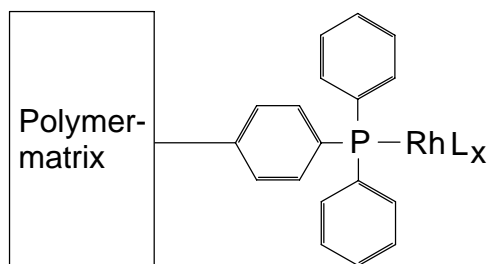


Abbildung 3.1: Kovalente Immobilisierung an einem organischen Polymer.

Die Nachteile organischer Polymerträger liegen neben dem Auswaschen des Katalysators in der geringen mechanischen Belastbarkeit, was den Einsatz in Rührkesselreaktoren ausschließt. Des weiteren ist der technische Einsatz aufgrund der Erweichung des Trägers bei höheren Temperaturen limitiert [COR-95]. In neueren Arbeiten von *Liu* kommen Platinkolloide zum Einsatz, die durch Bindung an ein Polymer stabilisiert werden [LIU-99]. In der Hydrierung von Nitroaromaten werden mit diesen Systemen hohe Aktivitäten erreicht.

Im Gegensatz zu organischen Polymeren sind anorganische Träger über einen weiten Temperaturbereich einsetzbar. Als Trägermaterialien finden unter anderem Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , Cr_2O_3 , TiO_2 und ZrO_2 Verwendung [BIS-97, LUF-86, LUF-91, RIT-85, TRA-89]. Der Metallkomplex wird über bifunktionale Spacermoleküle am Träger verankert. Die Koordination an den Komplex erfolgt meist über Phosphine, Arsine oder Stibine. Der Spacer ist in der Regel über Silyletherbrücken an den Träger gebunden (Abbildung 3.2).

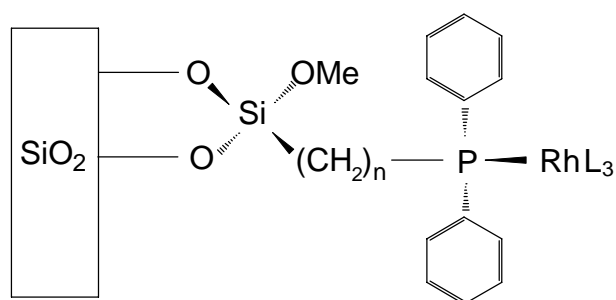


Abbildung 3.2: Kovalente Immobilisierung auf einer Silicatmatrix.

Diese Art der Heterogenisierung ist hydrolyseempfindlich. Protonierung an der Silyletherbrücke führt zur Abspaltung des Spacermoleküls und so zum Austrag des Katalysators. Außerdem kann im Rahmen der normalen Ligandenaustauschprozesse die Metall-Phosphin-Bindung dissoziativ gespalten werden.

Neuere Arbeiten von *van Leeuwen* verwenden die *Sol-Gel-Technik* zur kovalenten Verankerung von Rhodiumkomplexen auf einer Silicatmatrix [LEE-99]. Durch den Einsatz

zweizähliger Diphosphinliganden entsteht ein stabiles Katalysatorsystem, das im Gegensatz zu den älteren Systemen praktisch kein Leaching zeigt.

3.2.2 Ionische Immobilisierung

Ionische Übergangsmetallkomplexe lassen sich am besten durch dipolare oder elektrostatische Wechselwirkungen heterogenisieren. So ist es gelungen, das als *Monsantokatalysator* bekannt gewordene Dicarboxyldiiodorhodat-Anion an einem Copolymerträger aus Vinylpyridin und Divinylbenzol zu immobilisieren [CHA-88a]. Der Katalysatorträger wird dabei in situ methyliert und somit positiv geladen. Aufgrund der ionischen Wechselwirkungen ist der Katalysator relativ stabil.

Luft immobilisierte den gleichen Katalysatorkomplex stabil auf Aktivkohle und verwendete ihn in der Hydrocarboxylierung von 1,3-Butadien (Abbildung 3.3) [LUF-98].

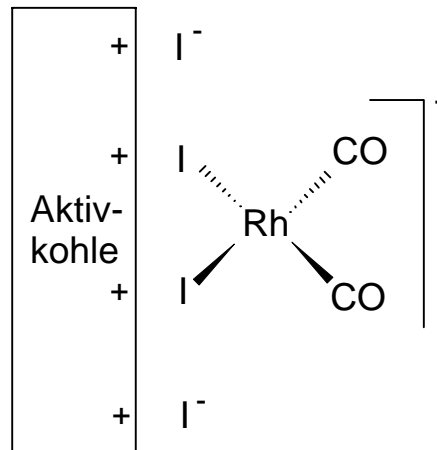


Abbildung 3.3: Auf Aktivkohle immobilisierter Rhodiumkomplex.

Eine andere Möglichkeit zur Heterogenisierung geladener Katalysatoren ist die Immobilisierung an Ionenaustauschern. *Hanson* verwendete einen Anionenaustauscher vom Typ *Amberlyst A-26* und immobilisierte darauf den aus dem *RCH/RP-Verfahren* bekannten Katalysator $\text{HRh}(\text{CO})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H})_3)_3$ [HAN-91]. Unter Reaktionsbedingungen weist das Phosphin jedoch eine hohe Oxidationsneigung zum Phosphinoxid auf. Anionenaustauscher sind außerdem aufgrund ihrer niedrigen Temperaturbeständigkeit bis ca. 100 °C für den technischen Einsatz nicht geeignet.

3.2.3 Supported Solid Phase Catalysts

Bei diesen Katalysatoren werden lösliche Metallkomplexe durch Physisorption auf der inneren Oberfläche eines porösen Trägers immobilisiert [HES-89, LUF-91]. Ein Beispiel für einen *Supported Solid Phase Catalyst* (SSPC) ist Bis-(triphenylphosphin)-carbonylpropenylrhodium(I), das an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ adsorbiert als Hydrierkatalysator verwendet werden kann. Die Anwendungsbreite dieser Systeme ist limitiert, weil die Immobilisierung einen deutlichen Aktivitätsverlust bewirkt.

3.2.4 Supported Liquid Phase Catalysts

Supported Liquid Phase Catalysts (SLPC) unterscheiden sich von SSP-Katalysatoren dadurch, daß die Verankerung der löslichen Komponente nicht direkt auf der Trägeroberfläche erfolgt, sondern stattdessen eine Lösung des Metallkomplexes in Form eines dünnen Filmes auf den Träger aufgebracht wird [SCH-85, LUF-91]. In diesem Lösemittelfilm, der aus einer hochsiedenden Flüssigkeit wie Glycerin, Biphenyl oder Polyethylenglycol besteht, findet die Reaktion statt. Der Stofftransport von Edukten und Produkten, die in der Regel niedrigsiedende Verbindungen sind, erfolgt durch Diffusion. SLP-Katalysatoren können in der Hydroformylierung von 1-Propen zu Butanal eingesetzt werden. Als Katalysator wird Tris-(triphenylphosphin)-hydridocarbonylrhodium(I) verwendet, das in flüssigem Triphenylphosphin an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ immobilisiert ist. SLP-Katalysatoren sind auf den Einsatz von Gasphasenreaktionen beschränkt. Liegen Edukte oder Produkte unter Reaktionsbedingungen in flüssiger Phase vor, wird ein starker Katalysatorverlust durch Auswaschen beobachtet.

3.2.5 Supported Aqueous Phase Catalysts

Supported Aqueous Phase Catalysts (SAPC) wurden von Davis und Hanson entwickelt [DAV-89]. Sie stellen einen Spezialfall der SLPC dar, bei dem der Flüssigkeitsfilm auf dem Trägermaterial aus Wasser besteht. SAPC können in der Hydroformylierung und der Hydrierung verwendet werden, wobei als Trägermaterial poröse Silikate zum Einsatz kommen [DAV-90, DAV-91a, DAV-91b, DAV-91c, DAV-92, FAC-93]. Als Katalysatoren können prinzipiell alle wasserlöslichen Metallkomplexe genutzt werden. Der Standardkatalysator ist im allgemeinen $\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3$. In neueren Arbeiten setzt Anderson auch anionische Phosphine ein, die an wasserlösliche Polymere gebunden sind und in einem wäßrigen Film auf Silica immobilisiert werden [AND-99].

Trotz vielversprechender Ansätze besonders in der Hydroformylierung längerkettiger Olefine werden SAPC technisch nicht angewendet. Gründe hierfür sind zum einen

auftretende Verluste an TPPTS und zum anderen die starke Abhängigkeit der Katalysatoraktivität vom Wassergehalt des Trägermaterials [MON-95]. Der Wassergehalt des Trägermaterials konnte in kontinuierlichen Verfahren nicht stabilisiert werden [COR-95].

3.3 Immobilisierung in flüssiger Phase

3.3.1 Immobilisierung in organischer Phase

Die Zweiphasenkatalyse unter Verwendung zweier nicht miteinander mischbarer organischer Phasen war das erste Flüssig/flüssig-Verfahren, das zur technischen Reife entwickelt wurde. Verwirklicht wurde die Separation von Katalysator und Reaktionsprodukten im *Shell-Higher-Olefin-Process* (SHOP), der auf Arbeiten von *Keim* zurückgeht [KEI-72a, KEI-72b, KEI-72c]. Mit Hilfe des SHOP werden ausgehend von Ethen durch Oligomerisierung lineare α -Olefine der Kettenlänge C_4 bis C_{20}^+ hergestellt. Die Produktionskapazität liegt derzeit bei ca. 1 Mio t/a, was den SHOP zu einem der bedeutendsten homogen katalysierten Verfahren macht [VOG-98].

Der Katalysator basiert auf einem Nickelzentralatom, das von einem $P^{\wedge}O$ -Chelat-Liganden komplexiert wird. Typische Liganden basieren auf Diorganophosphinocarbonsäuren (1) und sind Derivate des in Abbildung 3.4 dargestellten Liganden (2).

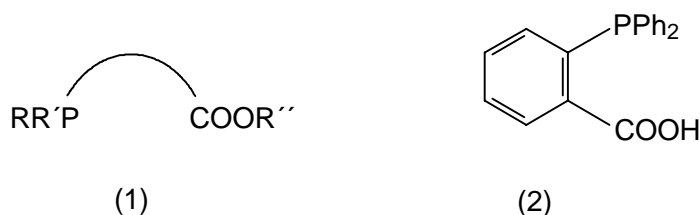


Abbildung 3.4: Liganden im Shell-Higher-Olefin-Process.

Als Lösungsmittel für den Katalysator werden polare Alkandiole wie 1,4-Butandiol verwendet, in dem die Reaktionsprodukte nahezu unlöslich sind. Die Trennung von Katalysator und α -Olefinen erfolgt in einem Phasenabscheider. Um Katalysatorreste aus dem Produktstrom zu entfernen, ist anschließend eine Wäsche der α -Olefine mit 1,4-Butandiol notwendig. Die Katalysatorlösungen werden zurück in den ersten Reaktor der Rührkesselskaskade geführt und die entstandenen Oligomere destillativ in die einzelnen Produktfraktionen aufgetrennt. Wirtschaftlich interessant sind vor allem die C_{12} bis C_{20} Olefine. Um den Anteil dieser Fraktion zu erhöhen, werden die Fraktionen C_4 bis C_{10} und C_{20}^+ vereinigt und zu Olefinen mit internen Doppelbindungen isomerisiert. Diese

können in einer anschließenden Metathese zu den gewünschten C₁₁ bis C₁₄ Olefinen umgesetzt werden, was die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens erheblich verbessert.

3.3.2 Organisch/wässrige Systeme

Die Zweiphasenkatalyse kann auch in einem Lösemittelsystem bestehend aus einer organischen und einer wässrigen Phase betrieben werden. Das bekannteste Beispiel hierfür ist die Hydroformylierung kurzkettiger Olefine im *Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Verfahren*, das bereits in Kapitel 2.2.3 vorgestellt wurde.

Darüber hinaus findet die wässrige Zweiphasenkatalyse in der Hydrierung von ungesättigten Aldehyden Verwendung. So lassen sich 2-Butenal und 3-Methyl-2-butenal mit Hilfe von Rutheniumkomplexen selektiv zu den entsprechenden ungesättigten Alkoholen reduzieren [GRO-90, GRO-91a, MER-94, WAS-00a]. Als Liganden kommen wasserlösliche Phosphine wie Triphenylphosphinmonosulfonat (TPPMS) oder das bekannte TPPTS zum Einsatz. Die Trennung von Katalysator und Reaktionsprodukten findet in einem Phasenabscheider statt.

Kommerziell verwendet wird das Verfahren von der Firma *Rhône-Poulenc*, die die Hydrierung von 2-Butenal 1991 zur Marktreife entwickelte [GRO-91b].

3.3.3 Ionische Flüssigkeiten

Die jüngste Entwicklung in der flüssig/flüssig Zweiphasenkatalyse verwendet als Solvens für den Katalysator *Ionische Flüssigkeiten* [WAS-00b]. Ionische Flüssigkeiten sind Salzschnmelzen, die eine niedrige Schmelztemperatur (< 80°C) und nahezu keinen Dampfdruck aufweisen [KEI-00]. *Chauvin* setzte ionische Flüssigkeiten in der Hydroformylierung von 1-Penten in Verbindung mit einem Triphenylphosphin-Rhodium-Komplex ein [CHA-95, CHA-96]. Er beobachtete ähnliche Aktivitäten wie im organischen Einphasensystem, die jedoch mit einem hohen Katalysatorverlust durch Auswaschen verbunden sind. Durch Einsatz von TPPTS als Phosphinligand kann das Auswaschen des Katalysators reduziert werden, wobei die Katalysatoraktivität allerdings wesentlich herabgesetzt wird.

Anderson synthetisierte ionische Flüssigkeiten auf Phosphonium-Tosylat-Basis und untersuchte die Hydroformylierung von C₄ bis C₈ α -Olefinen mit Hilfe von Triphenylphosphin-Rhodium-Komplexen [AND-98]. Mit diesem System konnten ebenfalls hohe Aktivitäten festgestellt werden. Auffällig ist jedoch der hohe Anteil von Nebenreaktionen insbesondere die Isomerisierung zu Olefinen mit innenliegenden Doppelbindungen.

Waffenschmidt verwendete ionische Flüssigkeiten in der Hydroformylierung von 1-Octen in Verbindung mit Platin- und Rhodiumkatalysatoren [WAF-00]. Durch Einsatz eines kationischen, zweizähligen Phosphinliganden auf Cobaltocenbasis wird ein stabiles Katalysatorsystem erhalten, daß hohe *n/iso*-Verhältnisse in Verbindung mit guten Aktivitäten erzeugt.

Ionische Flüssigkeiten erscheinen vielversprechend in Hinblick auf eine technische Nutzung der Zweiphasenkatalyse in der Hydroformylierung langkettiger Olefine. Insbesondere die Tatsache, daß durch geeignete strukturelle Modifikation des ionischen Systems die Lösemitteleigenschaften individuell eingestellt werden können, machen diese Systeme interessant [WEL-99]. Wenn es gelingt, die Standzeit der Katalysatoren zu erhöhen und die Preise der ionischen Flüssigkeiten von derzeit ca. DM 600 bis 1000 pro kg zu senken, könnten sie eine Alternative zu bestehenden Verfahren darstellen.

4 Aktivkohle

Aktivkohlen (AC) sind komplexe Verbindungen auf Kohlenstoffbasis, die über ein ausgeprägtes Porensystem verfügen. Kaum ein Stoff kommt in so vielen verschiedenen Formen vor wie Aktivkohle. Ihre Beschaffenheit hängt vor allem von der Herstellung ab. Ausgangsmaterialien sind Steinkohle, Braunkohle, Holzkohle, Nußschalen, Lignin, Zucker und Torf. Die technische Herstellung beinhaltet zwei Stufen: die Carbonisierung und die anschließende Aktivierung, die im folgenden kurz erläutert werden [DON-82, KIE-80].

4.1 Carbonisierung

Die Carbonisierung erfolgt in einer Inertgasatmosphäre bei 700-800 °C. Dabei werden die meisten im natürlichen Ausgangsmaterial enthaltenen Heteroatome durch Pyrolyse entfernt. Mittels Temperaturführung ist es möglich, die Porenverteilung des Produktes in einem gewissen Rahmen zu steuern. Die resultierende Aktivkohle besteht aus stark gestörten Graphitstrukturen. Die gebildeten Flächen aus kantenverknüpften aromatische Ringsystemen (Graphene) verfügen über ein delokalisiertes π -Elektronensystem. Diese begrenzten Bereiche enthalten vereinzelte Heteroatome. Die aromatischen Systeme sind über C-C-Bindungen miteinander verknüpft und formen einen zufällig konfigurierten Gesamtkörper poröser Struktur. Die so gebildeten Poren begründen die bezogen auf die Masse der Aktivkohle sehr große Oberfläche. Aktivkohlen können nach ihrer Porenradienverteilung klassifiziert werden. Dabei unterscheidet man nach IUPAC die in Tabelle 4.1 dargestellten Porengrößen.

Porenkategorie	Porenradius [nm]
Submikroporen	< 0,4
Mikroporen	0,4-2
Mesoporen	2-50
Makroporen	> 50

Tabelle 4.1: Einteilung der Porengrößen.

4.2 Aktivierung

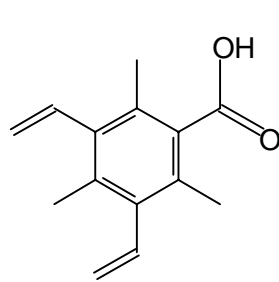
Die Aktivierung von Aktivkohle wird unter Zugabe von Luftsauerstoff, Wasser oder Kohlendioxid durchgeführt. Dabei finden oxidative Prozesse statt, die der weiteren Vergrößerung des in der Carbonisierung erzeugten Porensystems dienen. Insbesondere nichtaromatische Kohlenstoffatome können zu Kohlenmonoxid oxidiert werden.

Es wird zwischen Hochtemperatur- und Niedertemperaturaktivierung unterschieden. Die Art der Aktivierung beeinflusst vor allem die Oberflächenoxide und die damit verbundenen Adsorptionseigenschaften.

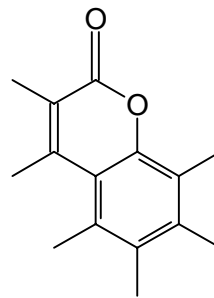
In der Niedertemperaturaktivierung wird bei Temperaturen von 400-600 °C gearbeitet. Die so erzeugte Aktivkohle LT-AC (Low-Temperature-Activated-Carbon) verfügt über saure Oberflächenoxide. Im Gegensatz dazu weist bei 600-900 °C aktivierte Aktivkohle HT-AC (High-Temperature-Activated-Carbon) vorwiegend basische Oberflächenoxide auf, was in guten Adsorptionseigenschaften gegenüber Säuren resultiert.

4.2.1 Oberflächenoxide der niedrigtemperaturaktivierten Aktivkohle

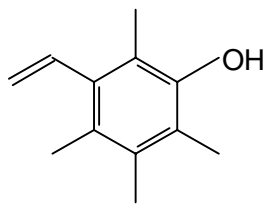
Die verschiedenen Oberflächenoxide der LT-AC wurden naßchemisch und teilweise spektroskopisch nachgewiesen [BOE-64, BOE-66, BOT-95, MAT-70, FAN-93]. Demnach ist der saure Charakter dieser Aktivkohle auf die in Abbildung 4.1 dargestellten Oberflächenfunktionen zurückzuführen.



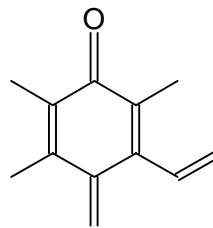
Carboxyl-Gruppe



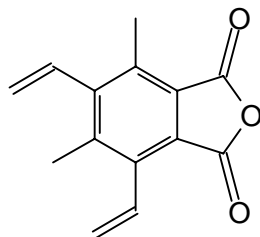
Lacton-Gruppe



Phenolische Hydroxylgruppe



Chinoide Carbonylgruppe



Carbonsäureanhydrid

Abbildung 4.1: Saure Oberflächenoxide [MAR-71].

4.2.2 Oberflächenoxide der hochtemperaturaktivierten Aktivkohle

HT-AC ist im Vergleich zu LT-AC in viel höherem Maße pyrolysiert. Das erschwert den spektroskopischen Nachweis der Oberflächenoxide aufgrund der damit verbundenen geringen Sauerstoffkonzentration und der zusätzlichen starken Absorption der Aktivkohle. Naßchemische Verfahren zeigen oft widersprüchliche Ergebnisse [VOL-70, VOL-71a, VOL-71b]. Ein anerkanntes, aber experimentell noch nicht bewiesenes Modell geht auf Boehm und Voll zurück [BOE-70, BOE-74, BOE-90]. Danach bilden sich durch die Hochtemperaturbehandlung pyronartige Strukturen aus, wobei sich die Sauerstoffatome nicht am selben Ring befinden müssen (Abbildung 4.2).

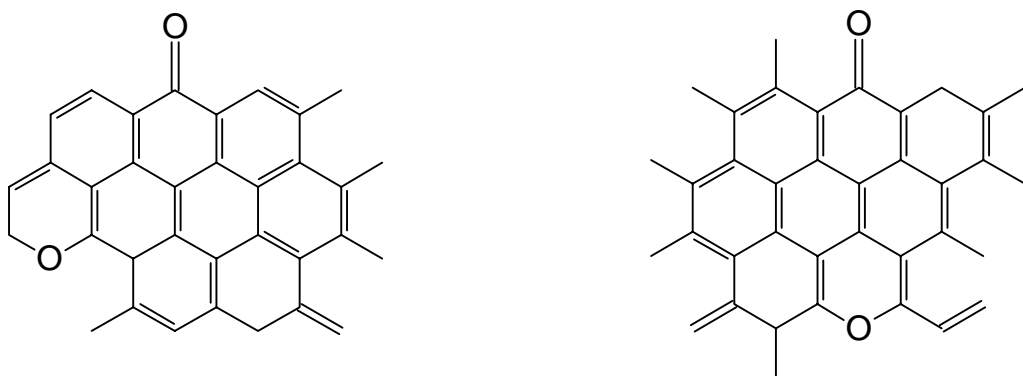


Abbildung 4.2: Pyronartige basische Oberflächenfunktionen.

Durch Protonierung am Sauerstoff wird das "Pyronsystem" in einen aromatischen Zustand überführt, wodurch sich das basische Verhalten der hochtemperaturaktivierten Aktivkohle erklären läßt (Abbildung 4.3). Die positive Ladung ist dabei über das jeweilige Graphensystem delokalisiert.

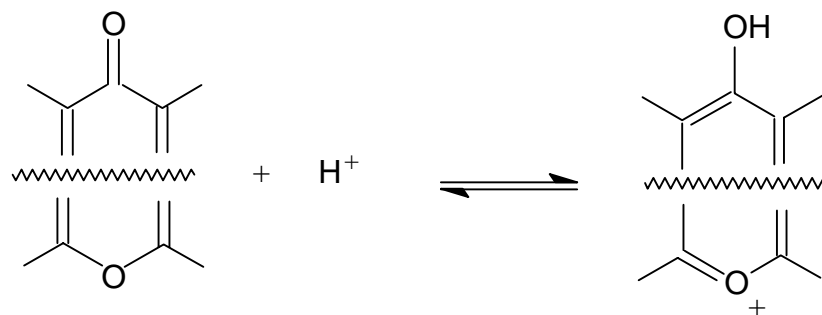


Abbildung 4.3: Protonierung der pyronartigen Aktivkohlestrukturen.

5 Analytik

5.1 Gaschromatographie

Die Gaschromatographie ist ein Verfahren zur Trennung von gasförmigen Stoffgemischen. Die Trennung beruht auf einem System aus stationärer (fester) und mobiler (gasförmiger) Phase. Durch unterschiedlich starke Wechselwirkungen der aufgegebenen Stoffe mit der festen Phase, dem Säulenmaterial, kommt es zu Unterschieden in der Wanderungsgeschwindigkeit durch die Säule. Dadurch lassen sich Stoffgemische in Einzelstoffe trennen, die stoffspezifische Retentionszeiten aufweisen.

Da die entstehenden Reaktionsprodukte und das Lösungsmittel flüssig vorliegen, muß die Probe zunächst in einem beheizten Injektor verdampft werden.

In dem verwendeten Gaschromatographen erfolgt die Probenaufgabe durch einen Autosampler mittels einer Mikroliterspritze in den beheizten Injektor, wo die Probe vollständig verdampft. Das so erhaltene Gasvolumen wird aufgesplittet, um eine Überladung der Säule zu vermeiden. Mit den eingestellten Parametern gelangt nur 1 % der aufgegebenen Probe mit dem Trägergas in die Kapillarsäule.

Verwendet wird eine Kapillarsäule vom Typ WCOT Fused Silica, CP-SIL 5 CB. Die stationäre Phase dieser Säule ist unpolar und sehr gut zur Trennung von Olefinen und Aldehyden der Kettenlänge C_4 bis C_{16} geeignet. Das eingesetzte Trägergas ist Stickstoff. Zur Verbesserung der Auftrennung wird zusätzlich ein Temperaturprogramm genutzt.

Die Detektion der Reaktionsprodukte erfolgt durch einen Flammenionisationsdetektor (FID). Im FID wird der ankommende Gasstrom mit Wasserstoff und synthetischer Luft gemischt und an einer Düse verbrannt. Die dadurch veränderte Ionisierung der Flamme wird mit Elektroden gemessen und das entstehende Signal von einem Integrator verarbeitet. Da verschiedene Substanzen die gleiche Retentionszeit haben können und die Substanz bei der FI-Detektion zerstört wird, ist zur eindeutigen Zuordnung der FID-Signale eine weitere Analytik notwendig. Die Wahl fiel auf die GC-Massenspektrometrie (vgl. Kapitel 5.2).

Um die Reaktionsprodukte quantitativ zu bestimmen, wird der Reaktionslösung ein interner Standard zugefügt. Der inerte interne Standard *n*-Dodecan liegt im Reaktionsgemisch mit 1 Gew.-% vor. Sämtliche qualitativ bestimmten Substanzen werden auf diesen Standard kalibriert. Dazu erfolgt die Vermessung definierter Mischungen der Modellsubstanzen mit *n*-Dodecan, wodurch der jeweilige Kalibrierfaktor aus den Verhältnissen der integrierten FID-Signale bestimmbar ist. Der Kalibrierfaktor F der Substanz i läßt sich aus folgender Gleichung berechnen:

$$F_i = \frac{A_i \cdot n_{n\text{-Dodecan}}}{A_{n\text{-Dodecan}} \cdot n_i}$$

Gleichung 5.1: Berechnung der Kalibrierfaktoren der Gaschromatographie.

Darin bezeichnen:	F_i	=	Kalibrierfaktor	[/]
	A_i	=	Peakfläche der Substanz i	[/]
	$A_{n\text{-Dodecan}}$	=	Peakfläche von <i>n</i> -Dodecan	[/]
	n_i	=	eingesetzte Stoffmenge der Substanz i	[mol]
	$n_{n\text{-Dodecan}}$	=	eingesetzte Stoffmenge von <i>n</i> -Dodecan	[mol]

Verwendet wird ein Gaschromatograph der Firma Dani, Typ 820. Die eingestellten Geräteparameter, die Spezifikation der Kapillarsäule, das Temperaturprogramm, die Kalibrierfaktoren und die Retentionszeiten der untersuchten Substanzen sind im Anhang 12.2 aufgeführt.

5.2 Massenspektrometrie

In der Massenspektrometrie werden die zu analysierenden Substanzen in sich schnell bewegende ionisierte Gase überführt. Diese Ionen werden beschleunigt und erfahren in einem sich anschließenden Magnetfeld eine Ablenkung. Diese Ablenkung ist abhängig von der Ladung und der Masse des Ions. Daher lassen sich die mittels einer Ionenquelle erzeugten gasförmigen Ionen anhand ihres Masse/Ladung-Verhältnisses (*m/z*) auftrennen und charakterisieren. Dadurch sind die Bestimmung der Molmasse und Rückschlüsse auf Strukturelemente organischer Moleküle möglich.

Für die Ionisation können Elektronen, Ionen, Moleküle, Photonen und thermische oder elektrische Energie genutzt werden. Als Trennsystem finden in erster Linie Magnet-Sektorfeldgeräte Verwendung. Der abgelenkte Ionenstrom wird typischerweise durch einen Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) registriert.

Durch Kopplung von Gaschromatographie und Massenspektrometrie (GC-MS) lassen sich auch komplexe Stoffgemische trennen und identifizieren. Daher wurde die GC-MS als Hilfsmittel zur qualitativen Analyse der Reaktionslösungen verwendet. Die erhaltenen Massenspektren wurden mit Spektren aus Literaturdatenbanken verglichen, was eine eindeutige Zuordnung der Signale ermöglichte.

Die technischen Daten der verwendeten GC-MS-Einheit sind im Anhang 12.5 aufgeführt.

5.3 UV/VIS-Spektroskopie

Der UV/VIS-Bereich des elektromagnetischen Spektrums ist geeignet, um Valenzelektronen von Atomen und Molekülen anzuregen. Durch Absorption von UV/VIS-Strahlung werden Elektronenübergänge zwischen verschiedenen Orbitalen erzeugt. Die Strahlungsquelle im UV-Bereich ist meist eine Deuteriumlampe. Im sichtbaren Wellenlängenbereich finden Wolframband- oder Halogenlampen Verwendung. Zur Lichtdispersion kommen Filter oder Gitter mit Strichzahlen um 1200 mm^{-1} zum Einsatz. Detektiert wird die Strahlung nach dem Durchgang durch die Probe mit Hilfe von Photozellen oder einem SEV.

Für Absorptionsmessungen von Flüssigkeiten werden Küvetten aus Quarzglas genutzt, das im zu untersuchenden Wellenlängenbereich nicht absorbiert. Der Lichtstrahl wird beim Durchgang durch die Probe geschwächt. Durch eine Vergleichsmessung mit einer Küvette, die nur Lösungsmittel enthält, ist es möglich, Streulicht, Reflexion und Absorption zu korrigieren. Zur quantitativen Analyse von verdünnten Lösungen kann die UV/VIS-Spektroskopie mit Hilfe des *Lambert-Beer'schen-Gesetzes* genutzt werden:

$$E = \varepsilon(\lambda) \cdot d \cdot c$$

Gleichung 5.2: Das Lambert-Beer'sche Gesetz.

Darin bezeichnen:	E	=	Extinktion	
	ε	=	molarer dekadischer Extinktionskoeffizient	$\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
	λ	=	Wellenlänge	cm
	d	=	Schichtdicke der Küvette	cm
	c	=	Konzentration	mol L^{-1}

Die UV/VIS-Spektroskopie diente als analytisches Instrument in den Versuchen zur Katalysatoradsorption an Aktivkohle. Untersucht wurde der Wellenlängenbereich von 340 bis 600 nm. Als Maß für die Katalysatormenge in der Lösung diente das charakteristische Absorptionsmaximum bei 394 nm. Zur Verfügung stand ein Spektrometer der Firma Perkin Elmer, Typ Lambda 2. Die rechnerunterstützte Auswertung der erhaltenen Spektren erfolgte mit der Software PECSS Rev. 3.1 (Perkin Elmer). Die Zusammensetzung der Katalysatorlösungen und die Kalibrierdaten sind im Anhang 12.6 aufgelistet.

5.4 Atomemissionsspektroskopie

Die Atomemissionsspektroskopie (AES) ist eine Methode zur qualitativen und quantitativen Analyse von Feststoffen und Lösungen, auf die hier kurz eingegangen wird. Für detailliertere Information sei auf die Literatur verwiesen z. B. [OTT-95].

Strahlungsquelle sind die zu untersuchenden Atome selbst. Die Anregung und Atomisierung erfolgt durch thermische Energie z. B. in einer Flamme. Das dabei auftretende Emissionslicht kann direkt detektiert werden. Als Monochromator finden verschiedene Gitter Verwendung, die je nach Gittertyp 1200 bis 3600 Striche mm^{-1} aufweisen. Das emittierte Licht wird in einem SEV detektiert.

Mit Flammen lassen sich Temperaturen um 3000 K erreichen. Der daraus nach der *Boltzmann-Verteilung* erzielbare Anteil an angeregten Atomen ist nur für leicht anregbare Elemente hoch genug für eine analytische Auswertung. Die erforderlichen hohen Temperaturen zur Anregung möglichst vieler Atome lassen sich mit Plasmabrennern erreichen. Am häufigsten kommt in der Plasma-AES ein *Inductively Coupled Plasma* (ICP) zum Einsatz, das auch bei den in dieser Arbeit durchgeführten Analysen verwendet wurde und daher kurz erläutert wird.

In einem ICP-Brenner strömt Argon durch die Spule eines Hochfrequenz-Generators. Eine Teilionisierung des Gases erfolgt durch Zündung des Hochfrequenz-Argonplasmas. In dem leitfähigen Gas wird anschließend ein Hochfrequenzstrom induziert, der zur nahezu vollständigen Ionisierung des Gases führt. Durch den hohen *Ohm'schen Widerstand* kann das Plasma ohne direkten Kontakt zu Elektroden auf 6000 bis 10000 K erhitzt werden. In dieses Plasma wird die zu untersuchende Probe als Aerosol eingebracht, atomisiert und thermisch angeregt. Durch die relativ lange Verweilzeit der Probe im Plasma und dessen sehr hohe Temperatur werden sehr niedrige Nachweisgrenzen bei hoher Präzision der Analysen erreicht.

Die ICS-AES kam in den Untersuchungen der Katalysatorstabilität zum Einsatz (vgl. Kapitel 7.2). Durch Analyse der wäßrigen Phase des Lösemittelsystems *n*-Heptan/Wasser und der ethanolischen Reaktionslösungen ist es möglich, deren Rhodium- und Phosphorgehalt quantitativ zu bestimmen. Die wäßrigen Proben (2 mL) wurden mit 1 mL konzentrierter Salpetersäure versetzt und direkt in der Analyse verwendet. Die ethanolischen Proben mußten vor der Ansäuerung auf 1:50 mit Wasser verdünnt werden, um die Stabilität des Plasmas zu gewährleisten. Mit dieser Vorbehandlung lassen sich für Rhodium 3 Gew.-ppb und für Phosphor, das als Phosphat analysiert wird, 6,5 Gew.-ppb als Nachweisgrenzen erzielen. Der Fehlerbereich der

gemessenen Werte liegt für die wäßrigen Proben bei 3 %, für die ethanolischen Proben aufgrund der höheren Verdünnung bei 20 %.

Die Analysen wurden mit einem Spektrometer der Firma Varian, Typ Vista AX, durchgeführt. Das Gerät ist mit einem 40 MHz Generator ausgerüstet und verfügt über ein Shell-Spektrometer mit Charge-Couple-Device-Detektor (CCD). Die Meßzeit je Probe betrug 1 min. Für die quantitative Bestimmung wurden die Signale bei 343,5 nm (Rhodium) und 213,6 nm (Phosphor) herangezogen.

5.5 Röntgenfluoreszenzanalyse

Die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) ist eine zerstörungsfrei arbeitende Methode zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von Elementen. Gemessen wird die Röntgenemission einer Probe, die durch Anregung mit Hilfe von Röntgenstrahlung entsteht. Dabei wird durch ein hochenergetisches Photon ein Elektron aus einem Rumpforbital der zu untersuchenden Probe herausgeschossen. Das so entstandene angeregte Ion füllt das Rumpforbital durch ein Elektron aus einem energetisch höheren Orbital auf, wobei eine für jedes Element charakteristische Strahlung frei wird.

Strahlung im Röntgenbereich kann durch Beschuß eines Metalltargets mit Elektronen oder mit Hilfe einer radiochemischen Quelle erzeugt werden. In klassischen wellenlängendispersiven Spektrometern werden Röntgenröhren als Anregungsquelle verwendet. Die Analyse der Fluoreszenzstrahlung ist mit Hilfe von Kristallen möglich, die eine bestimmte kristallographische Orientierung aufweisen. Genutzt wird dabei das Interferenzprinzip in Verbindung mit der *Bragg'schen Gleichung*.

Als Detektoren finden Zählrohre, Szintillationsdetektoren oder Halbleiterdetektoren Verwendung. Diese Geräte messen Impulse pro Zeiteinheit, die sogenannten Zählraten, die direkt proportional zur Konzentration des untersuchten Elements sind. Mit Hilfe zuvor erstellter Kalibrierkurven ist es möglich, eine quantitative Analyse von meist festen Proben durchzuführen.

Die RFA wurde genutzt, um zusätzlich zur ICP-AES das Katalysatorleaching zu bestimmen. Gemessen wurde der Rhodiumgehalt von pulverisierter Aktivkohle. Die Kalibrierproben entstanden durch Tränkung von HT-Aktivkohlepellets mit Katalysatorlösung (RT, 72 h, CO/H₂-Atmosphäre, $p = 1,013$ bar) und anschließendes Eindampfen der überstehenden Lösung. Die zu analysierenden Proben wurden nach Beendigung der Versuchsserien im Reaktor bei 110 °C unter Vakuum getrocknet und ebenso wie die Kalibrierproben in einem Mörser fein zermahlen.

Der Rhodiumgehalt der Aktivkohle wurde anhand der K_{α} -Linie bei 20,21 keV bestimmt. Die Geräteparameter und Kalibrierkurven sind im Anhang 12.6 aufgeführt.

5.6 Elektronenstrahlmikrosonde

Die Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA) ist eine Methode zur orts aufgelösten, qualitativen und quantitativen Analyse fester Materialien. Dazu werden aus einer Elektronenquelle emittierte Elektronen (Primärelektronen) mit Hilfe elektromagnetischer Linsen gebündelt und auf die zu untersuchende Probe fokussiert. Beim Eindringen in die Probe kommt es zu elastischen und inelastischen Streuprozessen, aus denen Informationen über die Probe gewonnen werden können. Im folgenden wird auf die Erzeugung von Sekundärelektronen und auf die elementcharakteristische Röntgenstrahlung kurz eingegangen. Für detailliertere Information sei z. B. auf *Goldstein* oder *Reimer* verwiesen [GOL-94, REI-98].

Durch hochenergetische Primärelektronen können Elektronen des Festkörpers zum Wechsel vom Valenz- ins Leitungsband angeregt werden. Diese Sekundärelektronen (SE) erhalten genug kinetische Energie, um durch den Festkörper zu wandern und diesen gegebenenfalls durch die Probenoberfläche zu verlassen. Werden die SE detektiert, lassen sich SE-Bilder einer Probe aufnehmen, die Aussagen über die Topographie einer Probe erlauben.

Besitzen die Primärelektronen ausreichend Energie, können Elektronen aus den inneren Schalen der Probeatome entfernt werden. Die so erzeugte Elektronenlücke wird durch Übergang eines Elektrons aus einer äußeren Schale in die innere Schale geschlossen. Dabei wird Röntgenstrahlung emittiert, die für jedes Element eine charakteristische Energie aufweist. Die Energie dieser Strahlung kann für die orts aufgelöste Elementanalyse verwendet werden. Das Auflösungsvermögen dieser Röntgenmikroanalyse liegt in der Größenordnung weniger Mikrometer.

Die erzeugte charakteristische Röntgenstrahlung kann mit Hilfe von Kristallspektrometern wellenlängendispersiv (WDX) oder mittels Halbleiterdetektoren energiedispersiv (EDX) registriert werden. Die Vorteile der Kristallspektrometer gegenüber der EDX liegen in der höheren spektralen Auflösung und den niedrigeren Nachweisgrenzen.

Zur Aufnahme der Elementverteilungsbilder (vgl. Kapitel 7.3) wurde der Elektronenstrahl über der feststehenden Probe bewegt (beam scan). Die innerhalb einer Zeile kontinuierlich gemessene Röntgenintensität wird diskreten Bildpunkten zugeordnet. Die Bildpunkte der schrittweise abgearbeiteten Zeilen ergeben zusammengesetzt das

Elementverteilungsbild, wobei die Röntgenimpulse eines jeden Bildpunktes einem bestimmten Farbwert zugeordnet werden. Die in den Elementverteilungsbildern dargestellten Röntgenintensitäten sind semiquantitativer Natur, was zur Bestimmung der Verteilung von Rhodium, Iod und Phosphor über den Querschnitt des Aktivkohlepellets vollkommen ausreichend ist.

Für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Elektronenstrahlmikrosonde der Firma Cameca, Typ Camebax SX 50, verwendet. Dieses Gerät ist sowohl mit EDX- als auch mit WDX-Detektoren ausgerüstet. Die Schrittweite des Elektronenstrahls wurde auf $8 \times 8 \mu\text{m}$ für die Darstellung des gesamten Pelletquerschnitts eingestellt. Das Elementverteilungsbild setzt sich aus 512×512 Bildpunkten zusammen, wobei die Aufnahmezeit je Bildpunkt 250 ms betrug. Der Elektronenstrahl hatte eine Spannung von 20 kV bei 22 nA. Zur Auswertung der Röntgensignale wurden für Iod und Rhodium die jeweiligen L_{α} -Linien herangezogen, die bei 2,697 keV (Rhodium) und 3,938 keV (Iod) liegen. Die Auswertung der Phosphorsignale erfolgte anhand der K_{α} -Linie bei 2,014 keV. Als Kristallspektrometer kamen für Iod ein LiF(200)-Kristall, für Rhodium und Phosphor ein Pentaerythritol-Kristall zum Einsatz.

6 Experimenteller Teil

6.1 Beschreibung der Versuchsanlage

In der vorliegenden Arbeit wurde eine diskontinuierlich arbeitende Versuchsanlage verwendet, die für homogen- und heterogenkatalysierte Reaktionen eingesetzt werden kann. Ein Schema der Anlage ist in Abbildung 6.1 dargestellt.

Die Anlage ist in einen Niederdruck- und einen Hochdruckteil gegliedert. Im Niederdruckteil werden die Einzelkomponenten dosiert, bevor sie in den Hochdruckbereich überführt werden. Die Geräte des Niederdruckteils sind in Glas und PTFE bzw. PVC ausgeführt.

Über ein Septum ist es möglich, flüssige Komponenten manuell mittels Präzisions-spritzen zu dosieren. Das Lösungsmittel wird aus einem Vorratsbehälter mit Hilfe von Synthesegas in den Dosierbereich überführt.

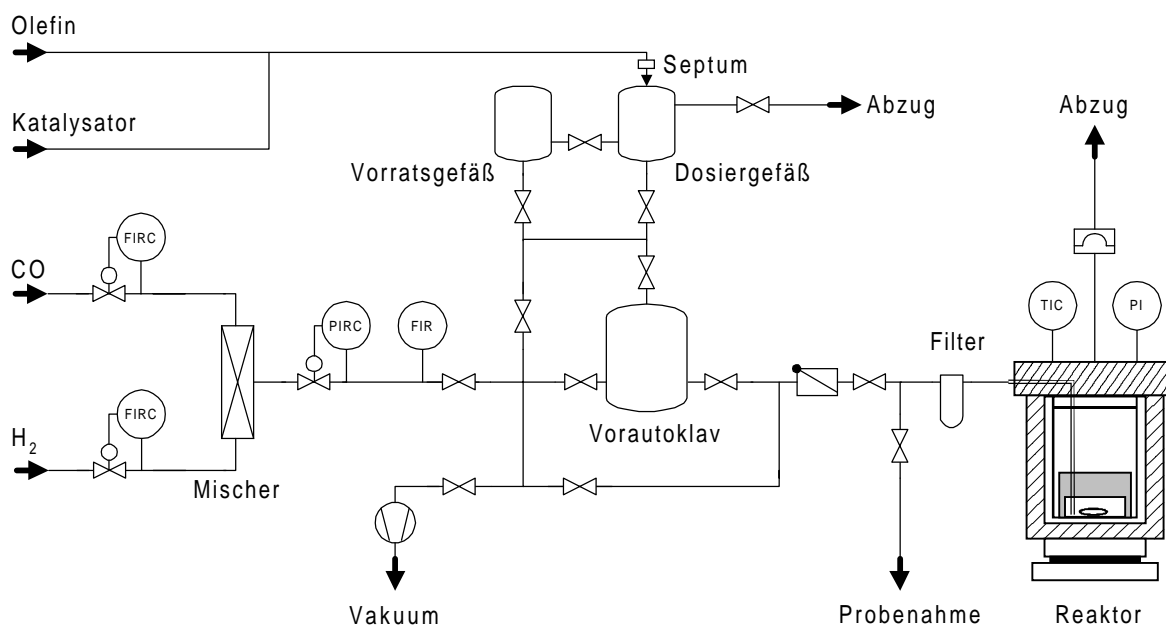


Abbildung 6.1: Schema der Versuchsanlage.

Das Kernstück des Hochdruckbereichs bildet ein elektrisch beheizter Hastelloy-C4-Autoklav, in den ein PTFE-Becher eingesetzt ist (Abbildung 6.2). Die Steuerung der Heizleistung erfolgt über einen mit einem Thermoelement gekoppelten Eurotherm-Regler. Der Autoklav ist an einem fest montierten Deckel aus Hastelloy-C4 angeflanscht, der auf der Innenseite zusätzlich mit einem Teflonblock versehen ist. Der Katalysatorträger befindet sich in einem zylindrischen PTFE-Korb mit Siebboden und -deckel, der in den Autoklaven eingesetzt wird.

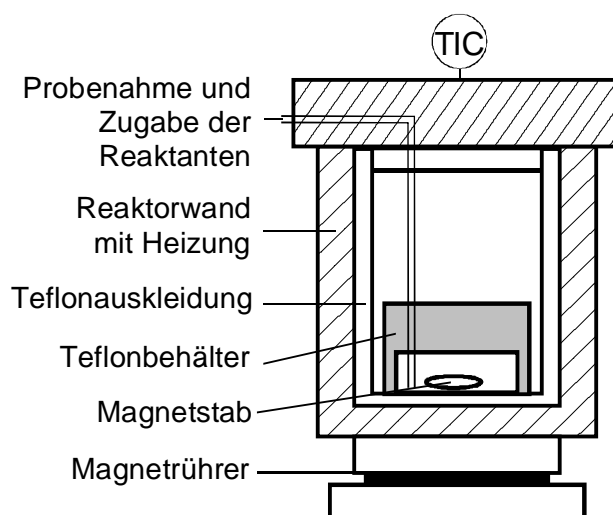


Abbildung 6.2: Schema des Reaktionsautoklaven.

Dieser Teflonkorb verfügt über eine Bohrung, durch die ein am Reaktordeckel befestigtes Steigrohr bis unmittelbar über den Boden des Autoklaven reicht. Über dieses Steigrohr erfolgt die Probenahme und die Befüllung des Reaktors mit flüssigen und gasförmigen Komponenten. Der Teflonkorb besitzt am Boden eine Aussparung für einen Magnetstab. Die Durchmischung der Reaktionslösung wird mit einem unter dem Reaktor angebrachten Magnetrührer erreicht.

Die Probenahme erfolgt manuell über ein Handventil. Um Störungen in der anschließenden gaschromatographischen Analyse zu vermeiden, ist die Leitung zum Reaktor mit einem Filterelement versehen, das Feststoffe wie z. B. abgeriebene Aktivkohle zurückhält.

Sämtliche an der Reaktion beteiligten Komponenten werden durch Anlegen eines Überdrucks von Synthesegas zunächst in den Vordruckautoklaven und von dort in den Reaktor gefördert.

Die Herstellung des Synthesegases erfolgt durch Mischen von Kohlenmonoxid und Wasserstoff in einem statischen Mischer, der in Form eines mit Raschigringen befüllten Rohres ausgeführt ist. Wasserstoff 5.0 wird direkt der Gasflasche entnommen, Kohlenmonoxid 2.0 wird vor der Verwendung zur Reinigung über eine beheizte Kupferschüttung geleitet. Die Flüsse beider Gase werden mit Hilfe zweier Massendurchflußregler geregelt, wodurch verschiedene Verhältnisse von Kohlenmonoxid zu Wasserstoff eingestellt werden können.

Zwischen Reaktions- und Dosierbereich ist ein Rückschlagventil geschaltet, das im Falle von Druckschwankungen Meß- und Regeleinrichtungen vor Beschädigungen schützt.

Durch Kapselung und Anschluß an eine Lüftung wird die Freisetzung von Wasserstoff und Kohlenmonoxid verhindert.

Die technischen Daten der Bauteile sind im Anhang 12.9 aufgeführt.

6.2 Versuchsvorbereitungen

6.2.1 Vorbehandlung der Aktivkohle

Als Trägermaterial wird pelletisierte Aktivkohle der Firma Lurgi mit der Bezeichnung "DESOREX ED 47" verwendet, die einen hohen Anteil an Makroporen aufweist. Diese Aktivkohle wird auf Steinkohlebasis hergestellt und enthält Fremdstoffe wie Silikate, Eisen- und Aluminiumoxide, die bei der Carbonisierung und Aktivierung nicht entfernt werden können. Zur Verbesserung der Adsorptionseigenschaften wird die Aktivkohle daher vorbehandelt. Die Vorbehandlung besteht in einer dreistufigen Reinigung, der sich eine Temperaturbehandlung anschließt. Die Reinigung wurde unter Rückflußkühlung in einem PTFE-Behälter durchgeführt und besteht aus folgenden Stufen:

1. Extraktion mit Natronlauge (20 Gew.-%), Extraktionsdauer: 7 d.
2. Extraktion mit Salzsäure (2 mol L^{-1}), Extraktionsdauer: 14 d.
3. Extraktion mit Wasser, Extraktionsdauer: 7 d.

Im Anschluß wird die Aktivkohle bei 100°C getrocknet.

Zur Erhöhung des Anteils an basischen Oberflächenoxiden erfolgt die Modifizierung der Aktivkohle durch eine Hochtemperaturbehandlung [BOE-90]. Die Hochtemperaturbehandlung wird in einem Röhrenofen bei 900°C (Haltezeit 16 h) unter Stickstoffstrom durchgeführt, wobei die Aufheiz- und Abkühlrate jeweils 100°C h^{-1} beträgt. Anschließend wird das Trägermaterial zur Optimierung des Säureadsorptionsvermögens in Wasser gegeben und 14 d an der Luft gut gerührt. Die so erhaltene Aktivkohle (HT-AC) wird bei 100°C getrocknet und an der Luft gelagert.

Um Aminogruppen als Oberflächenfunktion auf der Aktivkohleoberfläche einzuführen, ist HT-AC chemisch zu modifizieren. Diese Modifizierung besteht aus einer Nitrierung mit anschließender Reduktion der Nitrogruppen zu den zugehörigen Aminofunktionen. Die so erhaltene aminierte Aktivkohle wird als AMIN-AC bezeichnet. Die Vorschriften zur Herstellung von AMIN-AC sind im Anhang 12.9 aufgeführt.

6.2.2 Herstellung des immobilisierten Katalysators

Die Herstellung des immobilisierten Rhodiumkatalysators erfolgt im Reaktor. Dazu wird der PTFE-Korb im Reaktor mit 10 g HT-AC befüllt und für 4 Stunden im Vakuum bei 110 °C entgast. Nach einem Drucktest bei 110 °C wird der Reaktor unter 5 bar Synthesegasdruck gesetzt. Die wässrige Katalysatorlösung (50 mL) aus Di- μ -chloro-bis-(dicarbonylrhodium) und TPPTS wird mit 170 μ L 57-%iger Iodwasserstoffsäurelösung versetzt und mittels Synthesegas über den Vordruckautoklaven in den Reaktor überführt. Nach Druckerhöhung auf 40 bar wirkt die Lösung für 72 Stunden bei 110 °C auf die Aktivkohle ein.

Beim Ablassen der Katalysatorlösung über das Probenahmeventil verbleibt ein Restdruck von 5 bar Synthesegas im Reaktor, um ein Austrocknen und Verkleben des Katalysators zu vermeiden. Das Rohrleitungssystem wird vor der Durchführung eines Versuchs mit Wasser gespült, um eventuelle Katalysatorreste zu entfernen und eine Reaktion in den Leitungen zu vermeiden.

6.3 Versuchsdurchführung

Als Lösemittel werden 50 mL eines Gemisches aus *n*-Heptan und 1 Gew.-% *n*-Dodecan mittels Synthesegas aus dem Vorratsgefäß in den Dosierbereich der Anlage überführt. Die Addition des Substrats erfolgt mit Hilfe einer Hamilton-Präzisionsspritze durch ein Septum. Auf die gleiche Weise findet die Zugabe der benötigten Wassermenge statt. Anschließend wird die Dosiereinrichtung unter einen leichten Überdruck Synthesegas gesetzt, mit dem die Flüssigkeiten in den Vordruckautoklaven gedrückt werden. Durch einen im Vergleich zum Reaktor um ca. 10 bar höheren Synthesegasdruck kann die Reaktionslösung in den Reaktor eingebracht werden. Der weitere Druckanstieg auf Reaktionsbedingungen erfolgt innerhalb einer Minute. Durch das schnelle Erreichen der Reaktionsbedingungen ist es möglich, einen reproduzierbaren Reaktionsbeginn zu definieren. Dies ist der Zeitpunkt, bei dem der Druck im Reaktor 20 bar beträgt. Die Versuchsdauer beträgt 240 min.

Die Probenahme erfolgt in GC-Probegefäße, die zur Hälfte mit Aceton gefüllt sind, um eine Überladung der GC-Kapillarsäule zu vermeiden und das Ausgasen der heißen Reaktionsteilnehmer zu reduzieren. Die Probe wird direkt gaschromatographisch vermessen.

Nach Beendigung des Versuchs wird die Reaktionslösung aus dem Reaktor abgelassen und in geeigneten Behältern aufbewahrt. In Versuchspausen ist es notwendig, den Katalysator bei Reaktionsbedingungen mit einem Gemisch aus 50 mL *n*-Heptan und 2 mL Wasser zu bedecken, um ein Austrocknen des Katalysators zu verhindern.

7 Katalysatorcharakterisierung

7.1 Adsorptionsuntersuchungen

7.1.1 Zielsetzung und Durchführung der Untersuchungen

Die Präparation des Katalysatorsystems erfolgt durch Tränkung des Aktivkohleträgers mit Katalysatorlösung in Synthesegasatmosphäre. Dabei wird der wasserlösliche Rhodium-Phosphin-Komplex durch Adsorption an der Aktivkohleoberfläche immobilisiert. Wichtige Größen für die Herstellung des Katalysatorsystems sind die Adsorptionsgeschwindigkeit des Komplexes auf dem Trägermaterial und dessen maximale Beladung. Um einen Katalysator zu entwickeln, der eine möglichst hohe Beladung des Trägermaterials mit einer hohen Adsorptionsgeschwindigkeit verbindet, wurde der Einfluß verschiedener Parameter auf diese beiden Größen untersucht. Variiert wurden das präparierte Trägermaterial, der bei der Tränkung zugegebene Adsorptionshilfsstoff sowie die Konzentration von Katalysator und Adsorptionshilfsstoff.

Als Adsorbens wurden hochtemperaturbehandelte Aktivkohle (HT-AC) und aminierte Aktivkohle (AMIN-AC) verwendet, die chemisch verschiedene Adsorptionsplätze aufweisen. HT-AC verfügt über basische, pyronartige Oberflächenoxide, an denen nach dem Modell der Säureadsorption von *Boehm* und *Voll* Anionen infolge dipolarer Wechselwirkungen immobilisiert werden können (vgl. Kapitel 4.2.2). Die durch Protonierung aufgebrachte positive Ladung ist an Sauerstoffatomen lokalisiert. Diese stellen nach dem *Principle of Hard and Soft Acids and Bases* (HSAB-Prinzip) von *Pearson* relativ harte Zentren dar.

Im Gegensatz dazu führt die Protonierung der Aminfunktion von AMIN-AC zur Ausbildung von Ammoniumgruppen, die als weiches Zentrum eingestuft werden. Die unterschiedliche Beschaffenheit der beiden Aktivkohlen läßt einen Einfluß auf die Adsorption des Katalysatorkomplexes erwarten, die im Rahmen dieser Untersuchungen optimiert werden sollte.

Als Adsorptionshilfsstoffe wurden die Brønsted'schen Säuren Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Iodwasserstoffsäure und Schwefelsäure verwendet. Darüber hinaus wurde der Einfluß von Methyljodid, das in Verbindung mit AMIN-AC zu besonders weichen Zentren führt, untersucht.

7.1.2 Adsorptionsgeschwindigkeit

Die Adsorptionsgeschwindigkeit verlangsamt sich mit fortschreitender Adsorption des Katalysators auf der Aktivkohleoberfläche durch Verarmung der Tränklösung und Belegung der zur Verfügung stehenden Adsorptionsplätze. Für einen Vergleich der verschiedenen untersuchten Systeme werden daher im folgenden die Anfangsadsorptionsgeschwindigkeiten herangezogen. Diese wurde über die Auftragung der gemessenen Konzentrationen als Funktion der Adsorptionszeit bestimmt.

In Abbildung 7.1 ist der Einfluß der angegebenen Adsorptionshilfsstoffe auf die Anfangsadsorptionsgeschwindigkeit an HT-AC und AMIN-AC dargestellt. Für HT-AC nimmt die Anfangsadsorptionsgeschwindigkeit bei Zugabe von Adsorptionshilfsstoffen in der Reihenfolge Schwefelsäure, Methyljodid, Salzsäure, Bromwasserstoffsäure und Iodwasserstoffsäure zu. Auffällig ist, daß die Anfangsadsorptionsgeschwindigkeit für die untersuchten Halogenwasserstoffsäuren mit zunehmender Säurestärke zunimmt, aber nur mit Iodwasserstoffsäure höhere Werte erreicht als ohne Hilfsstoffzugabe. Schwefelsäure und Methyljodid zeigen für HT-AC die niedrigsten Werte.

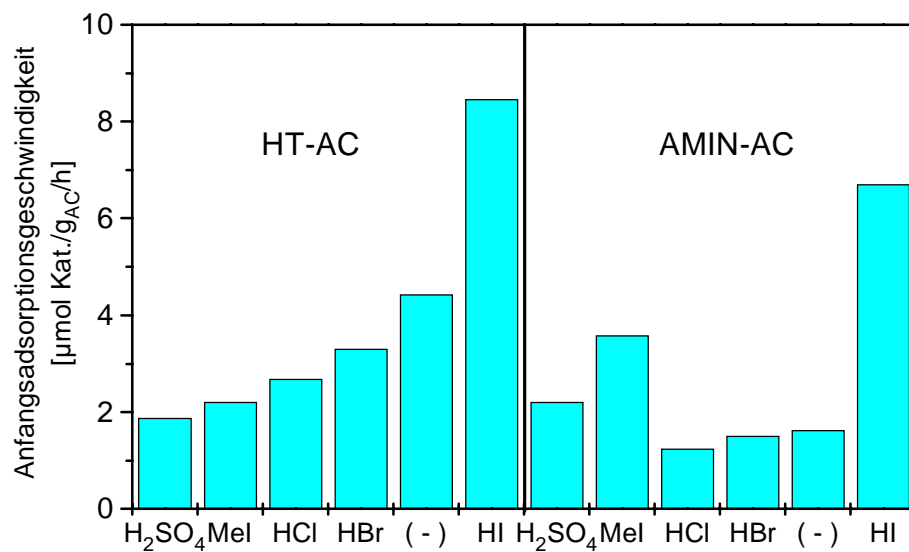


Abbildung 7.1: Anfangsadsorptionsgeschwindigkeit als Funktion des Adsorptionshilfsstoffs.

Bezüglich der untersuchten Halogenwasserstoffsäuren ist für AMIN-AC die gleiche Tendenz zu beobachten. Der beobachtete Geschwindigkeitssprung ist beim Übergang von Brom- zu Iodwasserstoffsäure noch deutlicher als für HT-AC. Auffällig ist weiterhin, daß die Verwendung von Methyljodid zu sehr hohen Anfangsadsorptionsgeschwindigkeiten führt. Die Verwendung von Schwefelsäure erhöht die Anfangsadsorptionsgeschwindigkeit auf AMIN-AC im Vergleich zur Adsorption ohne Hilfsstoffzugabe.

Aus den Untersuchungen zur Adsorptionsgeschwindigkeit kristallisierte sich für beide Aktivkohlen Iodwasserstoff als wirkungsvollster Adsorptionshilfsstoff heraus, weshalb sich die Versuche zur Beladung von Aktivkohle auf die Zugabe von HI konzentrierten.

7.1.3 Beladung

Um die Beladung auf Aktivkohle zu untersuchen, wurden die Aktivkohlen mit Katalysatorlösungen verschiedener Konzentration getränkt. Nach Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts wurde die Gleichgewichtskonzentration in der überstehenden Lösung ($c_{e, Rh}$) mittels UV/VIS-Spektroskopie bestimmt. Als Adsorptionshilfsstoff wurde Iodwasserstoffsäure zugegeben. Als Adsorbens wurden HT-AC und AMIN-AC verwendet.

Die Adsorption einer wasserlöslichen Substanz auf Aktivkohle lässt sich für verdünnte wässrige Lösungen nach ASTM-Norm D3860-89a bestimmen. Darin wird der Adsorptionsverlauf mit Hilfe der *Freundlich'schen* Isothermengleichung (Gleichung 7.1) beschrieben:

$$\frac{X}{M} = k \cdot c_{e,Rh}^{\frac{1}{n}}$$

Gleichung 7.1: Adsorptionsisothermengleichung nach Freundlich.

Darin bezeichnen:	X	=	adsorbierte Substanzmenge	[mg]
	M	=	Adsorbensmenge	[g]
	k	=	Konstante, T- und Oberflächen-abhängig	[/]
	$c_{e, Rh}$	=	Gleichgewichtskonzentration der Lösung	$[mg \cdot g^{-1}]^n$
	n	=	Konstante, T-abhängig	[/]

In der linearisierten Form liefert die Auftragung von $\log (n_{Rh}/m_{AC})$ gegen $\log (c_{e, Rh})$ eine Gerade (Gleichung und Abbildung 7.2).

$$\log \frac{X}{M} = \log k + \frac{1}{n} \cdot \log \left(\frac{c_{e,Rh}}{c^0} \right)$$

Gleichung 7.2: Linearisierte Adsorptionsisothermengleichung nach Freundlich.

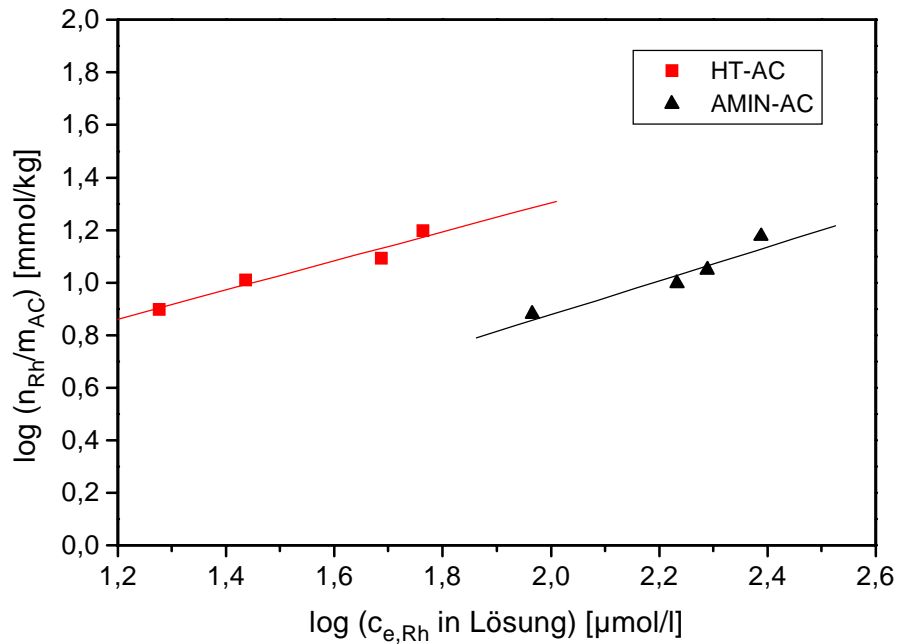


Abbildung 7.2: Beschreibung der Adsorption mit Hilfe der Freundlich'schen Isotherme.

Durch lineare Regression lassen sich folgende Werte berechnen:

HT-AC [l]	AMIN-AC [l]
k = 1,66	k = 0,39
n = 1,82	n = 1,56

Tabelle 7.1: Vergleich der Adsorptionseigenschaften von HT-AC und AMIN-AC.

Aus Abbildung 7.2 wird deutlich, daß HT-AC gegenüber AMIN-AC unter gleichen Adsorptionsbedingungen mehr Katalysator adsorbiert.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde der Einfluß der Iodwasserstoffsäurekonzentration auf die Beladung von HT-AC untersucht. Hierzu wurde sowohl die Säure- als auch die Katalysatorkonzentration variiert und nach Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts die Konzentration in der überstehenden Lösung bestimmt.

Abbildung 7.3 zeigt, daß sich das Adsorptionsvermögen von HT-AC durch Erhöhung der Iodwasserstoffsäurekonzentration steigern läßt.

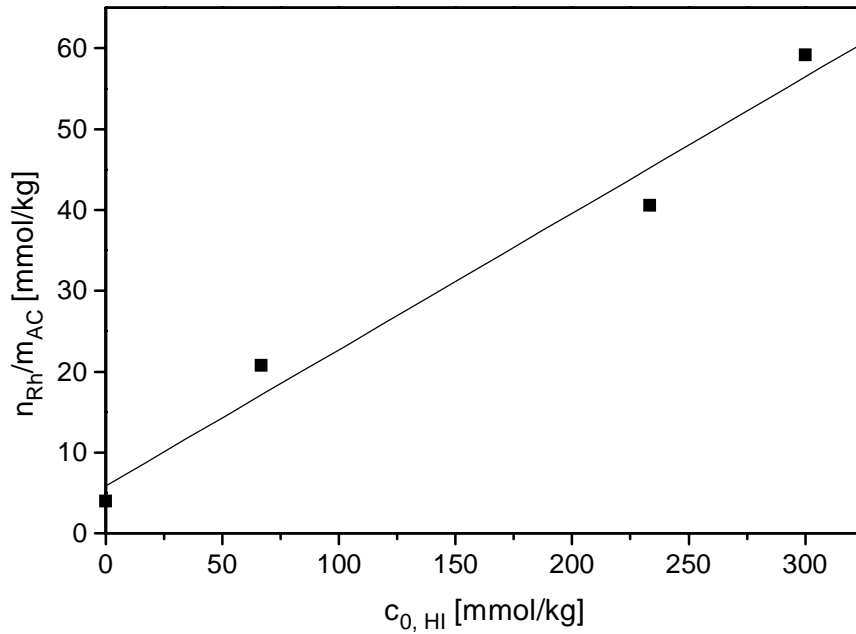


Abbildung 7.3: Einfluß von Iodwasserstoffsäure auf das Adsorptionsvermögen von HT-AC.

Als Ergebnis der Adsorptionsexperimente kann festgehalten werden, daß das System aus HT-AC und Iodwasserstoffsäure für die Adsorption des verwendeten Katalysator-komplexes am besten geeignet ist. Die Adsorption erfolgt nicht nur mit der höchsten Anfangsadsorptionsgeschwindigkeit, sondern führt auch zu der größtmöglichen Be-ladung. Daher wurde in den Hydroformylierungsexperimenten das System HT-AC/Iod-wasserstoff für die Trägerung des Katalysatorkomplexes verwendet.

Bei der Katalysatorpräparation wurde die Iodwasserstoffkonzentration kleiner als die Rhodiumkonzentration gehalten, um die Bildung von Iodo-Rhodat-Komplexen zu ver-meiden. Diese könnten unter Reaktionsbedingungen zur unerwünschten Synthese von Carbonsäuren führen [LUF-98].

7.2 Katalysatorstabilität

7.2.1 Zielsetzung der Untersuchungen

Die unzureichende Katalysatorstabilität z. B. durch Auswaschen (Leaching) der aktiven Komponente ist einer der Hauptgründe, weshalb Katalysatoren, die auf einem festen Trägermaterial immobilisiert sind, noch nicht technisch verwendet werden. Das Auswaschen des Katalysators führt zu einer Verkürzung der Standzeit. Dadurch ist es notwendig, den Katalysator häufiger auszutauschen, was neben den Katalysatorkosten vor allem Kosten infolge von Produktionsausfällen der Anlage verursacht. Darüber hinaus kann die Wiedergewinnung des Katalysators aus dem Reaktionsgemisch aus ökologischen Gründen oder durch Anforderungen an das Produkt erforderlich werden. Diese Aufarbeitung ist mit weiteren Kosten verbunden, die das Verfahren unter Umständen nicht wettbewerbsfähig machen.

Daher ist die Stabilität des Katalysators eine der vorrangigen Eigenschaften eines immobilisierten Katalysatorsystems. Das Auswaschen wurde durch Bestimmung des Rhodium- und Phosphorgehaltes in den verwendeten Lösungen festgestellt. Dabei stand das Lösemittelsystem aus *n*-Heptan und Wasser im Mittelpunkt der Untersuchungen. Darüber hinaus wurden Versuche mit Ethanol als Lösungsmittel ausgewertet. Im Rahmen einer Massenbilanz wurde weiterhin der Rhodiumgehalt auf dem Katalysatorträger nach Beendigung der Versuchsreihe mittels RFA bestimmt (vgl. Kapitel 7.2.4).

7.2.2 *n*-Heptan/Wasser

RFA-Voruntersuchungen zeigten, daß in der organischen Phase kein Rhodium nachweisbar ist. Daher beschränkte sich die quantitative Analyse des Katalysatorverlustes auf die wäßrige Phase. Der Rhodium- und Phosphorgehalt wurde mittels ICP-OES bestimmt (vgl. Kapitel 5.4). Die Zusammensetzung der Katalysatorlösung vor und nach der Tränkung ist im Anhang 12.7 aufgeführt.

In Abbildung 7.4 ist das Rhodiumleaching in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Die Kontaktzeit zwischen Reaktionslösung und Katalysator betrug jeweils 24 h, der Gesamtversuchszeitraum 100 Tage. In Versuchspausen wurde der immobilisierte Katalysator mit einem Gemisch aus Wasser und *n*-Heptan bedeckt. Diese Lösungen ohne Reaktion hatten unterschiedliche Kontaktzeiten mit dem Katalysator, die auf einen Tag Kontaktzeit umgerechnet wurden, um einen Vergleich der Lösungen zu ermöglichen.

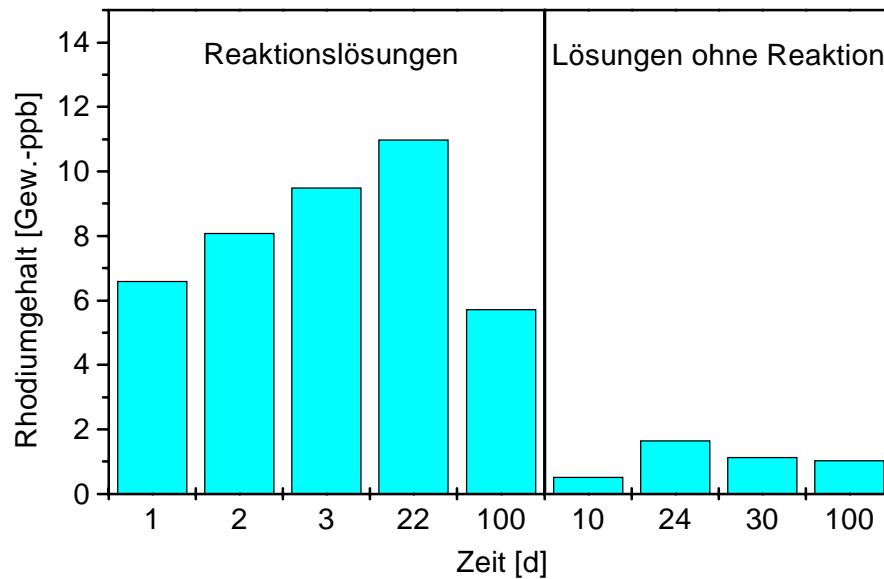


Abbildung 7.4: Rhodiumleaching als Funktion der Zeit.

Der Rhodiumgehalt der Reaktionslösungen liegt im Bereich von 6 bis 12 Gew.-ppb. In den untersuchten Lösungen ohne Reaktion (*n*-Heptan mit 6 Vol.-% H₂O) ist noch weniger Rhodium enthalten. Hierin schwankt der Rhodiumgehalt um Werte zwischen 0,5 und 1,6 Gew.-ppb. Das entspricht ca. 0,01 ‰ der in der Katalysatorpräparation eingesetzten Tränklösungskonzentration. Demnach ist Rhodium auf der Aktivkohle sehr stabil verankert.

Der Phosphorgehalt der untersuchten Lösungen ist in Abbildung 7.5 dargestellt. Der als Phosphat analysierte Phosphorgehalt wurde zuvor auf TPPTS in Lösung umgerechnet. Dieser liegt im Vergleich zu Rhodium um 3 bis 5 Größenordnungen höher. Es fällt auf, daß der TPPTS-Gehalt der Reaktionslösungen innerhalb der ersten drei Versuche von 285 auf 49 Gew.-ppm stark abfällt. Nach 22 Versuchstagen ist ein TPPTS-Gehalt von 3,8 Gew.-ppm und nach 100 Versuchstagen schließlich von 1,3 Gew.-ppm festzustellen. Für die Lösungen ohne Reaktion ist ein geringerer Abfall des TPPTS-Gehaltes zu beobachten. Er fällt von 4,8 Gew.-ppm nach 10 Versuchstagen auf 0,2 Gew.-ppm nach 100 Versuchstagen. Die Ausgangskonzentration in der Tränklösung hatte einen TPPTS-Gehalt von 6000 Gew.-ppm. Das anfänglich festgestellte Auswaschen des Liganden liegt somit im Bereich von ca. 5 % der eingesetzten Menge und fällt auf Werte unter 1 ‰. Damit erweist sich der Ligand als weniger stabil auf dem Träger haftend als das Zentralatom Rhodium. Insgesamt betrachtet stellt der entwickelte immobilisierte Katalysator ein sehr stabiles System dar.

Auffällig ist der Unterschied der Katalysatorgehalte zwischen den Lösungen mit und ohne Reaktion. Dafür kommen zwei Ursachen in Betracht. Zum einen kann es durch die

Anwesenheit von 1-Hexen und den Reaktionsprodukten zu veränderten Lösungseigenschaften des Lösemittels kommen, zum anderen unterliegt der Katalysator während des Katalysezyklusses Modifikationen. So führt die zwischenzeitliche Ausbildung des Rhodium-Alkyl-Komplexes zur verbesserten Löslichkeit in der *n*-Heptanphase.

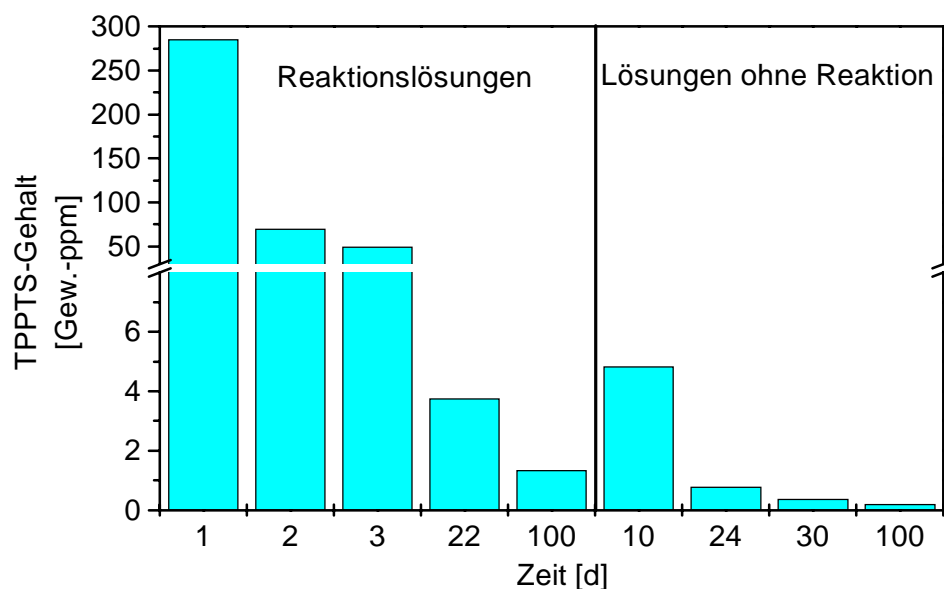


Abbildung 7.5: Phosphorleaching als Funktion der Zeit.

7.2.3 Ethanol

Nach 100 Versuchstagen mit dem Lösemittelsystem *n*-Heptan/Wasser wurde derselbe Katalysator mit Ethanol als Lösemittel getestet. In Abbildung 7.6 ist der Rhodium- und TPPTS-Gehalt der ethanolischen Reaktionslösungen dargestellt. Die Kontaktzeit mit dem Katalysator betrug jeweils 24 h.

Der Rhodiumgehalt der Reaktionslösungen liegt zwischen 3,3 und 11,7 Gew.-ppm und damit um 2 bis 3 Größenordnungen höher als beim System *n*-Heptan/Wasser. Ähnliches ist für TPPTS festzustellen. Durch den Wechsel des Lösemittels steigt das Leaching zunächst auf 1864 Gew.-ppm an und fällt im dritten Versuch auf 164,6 Gew.-ppm. Diese Werte sind um 3 bis 4 Größenordnungen höher als beim System *n*-Heptan/Wasser.

Da gleichzeitig die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit sinkt (vgl. Kapitel 8.3.11), ist Ethanol in Verbindung mit dem immobilisierten Katalysator für einen technischen Einsatz nicht geeignet.

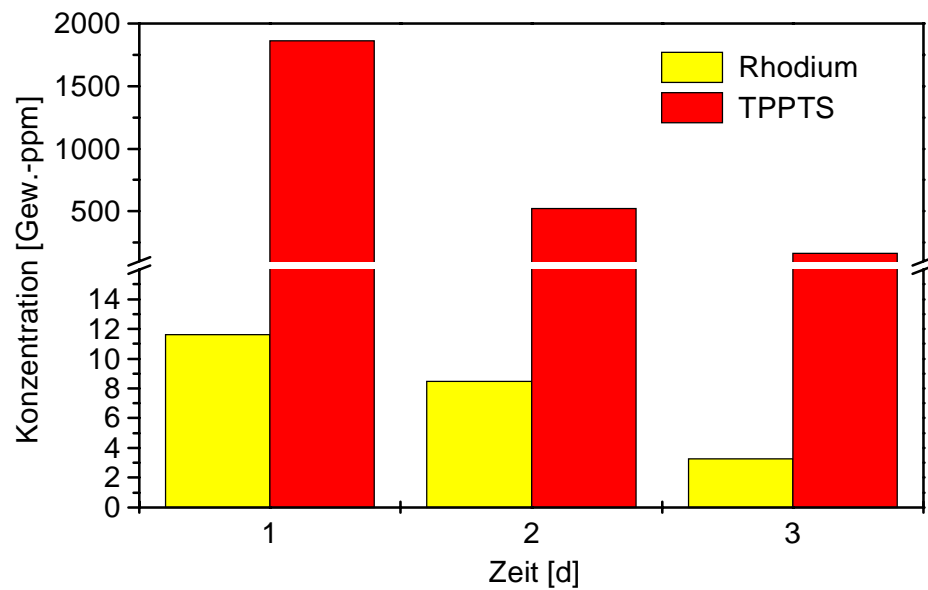


Abbildung 7.6: Leaching als Funktion der Zeit (Lösungsmittel: Ethanol).

7.2.4 Rhodium-Massenbilanz

Um die Rhodium-Massenbilanz über die gesamte Versuchsreihe zu bestimmen, muß der Rhodiumgehalt in den Lösungen und auf der Aktivkohle nach Beendigung der Versuchsreihe analysiert werden. Wie in Kapitel 5.5 beschrieben, erfolgt die quantitative Bestimmung von Rhodium auf dem Katalysatorträger mittels RFA.

Das Ergebnis der Bilanzierung ergibt eine Wiederfindungsquote von 97,3 % (Tabelle 7.2).

Einwaage [mg]	5,34
Restgehalt in Tränklösung [mg]	0,01
Summe der Gehalte in Lösung (<i>n</i> -Heptan/Wasser) [mg]	0,027
Summe der Gehalte in Ethanol [mg]	1,18
Rhodium auf Aktivkohle [mg]	3,98
Summe	5,197
→ Wiederfindungsquote	97,3 %

Tabelle 7.2: Bilanzierung der quantitativen Rhodiumanalyse.

7.3 Katalysatorverteilung auf dem Adsorbens

7.3.1 Zielsetzung der Untersuchungen

Um den Ablauf der Reaktion in einem Modell (vgl. Kapitel 9) zu simulieren, sind Kenntnisse über die Verteilung des Katalysators auf dem Trägermaterial sehr wichtig. Für die Modellierung ist u. a. maßgeblich, ob es sich bei dem eingesetzten Katalysator um einen Schalenkatalysator oder um einen Vollkatalysator handelt. Während bei einem Schalenkatalysator nur die äußere Oberfläche des pelletisierten Trägers mit der aktiven Komponenten belegt ist, wird bei einem Vollkatalysator zusätzlich die innere Oberfläche des porösen Trägermaterials mit Katalysator bedeckt. Da der Stofftransport im Inneren eines porösen Materials nur durch Diffusion (Porendiffusion, Knudsendiffusion, Oberflächendiffusion) erfolgt, muß dies in einem Modell berücksichtigt werden.

Die Katalysatorverteilung auf dem Aktivkohlepellet wurde mit Hilfe einer Elektronenstrahlmikrosonde untersucht (vgl. Kapitel 5.6). Hierzu wurde das zylindrische Pellet entlang des Querschnitts geteilt, die erhaltene Fläche geglättet und in der ESMA vermessen.

7.3.2 Elementverteilung auf dem Adsorbens

In den Abbildungen 7.7 und 7.8 sind die Elementverteilungen auf verschiedenen Aktivkohlepellets dargestellt. Eine helle Grauschattierung entspricht dabei einer hohen Zählrate des Elements.

In Vorversuchen zeigte sich, daß die Ermittlung der Elementverteilung auf der Aktivkohle wegen der niedrigen Konzentrationen von Rhodium und Iod der eingesetzten Katalysatoren eine herausfordernde Aufgabe darstellte. Zur Optimierung der Geräteparameter wurde daher zunächst eine relativ hoch konzentrierte Katalysatorprobe hergestellt, die nicht in Hydroformylierungsexperimenten zum Einsatz kam, sondern nur zur Vermessung mit der Elektronenstrahlmikrosonde diente.

Abbildung 7.7 zeigt die Verteilung von Rhodium und Iod im Zentrum eines Aktivkohlepellets, das mit einer relativ hoch konzentrierten Katalysatorlösung von $7,2 \text{ mmol L}^{-1}$ Rhodium ($4,95 \text{ mg}_{\text{Rh}} \text{ g}_{\text{AC}}^{-1}$) und $5,7 \text{ mmol L}^{-1}$ Iodwasserstoff ($4,8 \text{ mg}_{\text{HI}} \text{ g}_{\text{AC}}^{-1}$) getränkt wurde. Diese Konzentrationen entsprechen ca. den 10-fachen Werten der Katalysatorlösungen, die zur Präparation der praktisch eingesetzten Hydroformylierungskatalysatoren verwendet wurden.

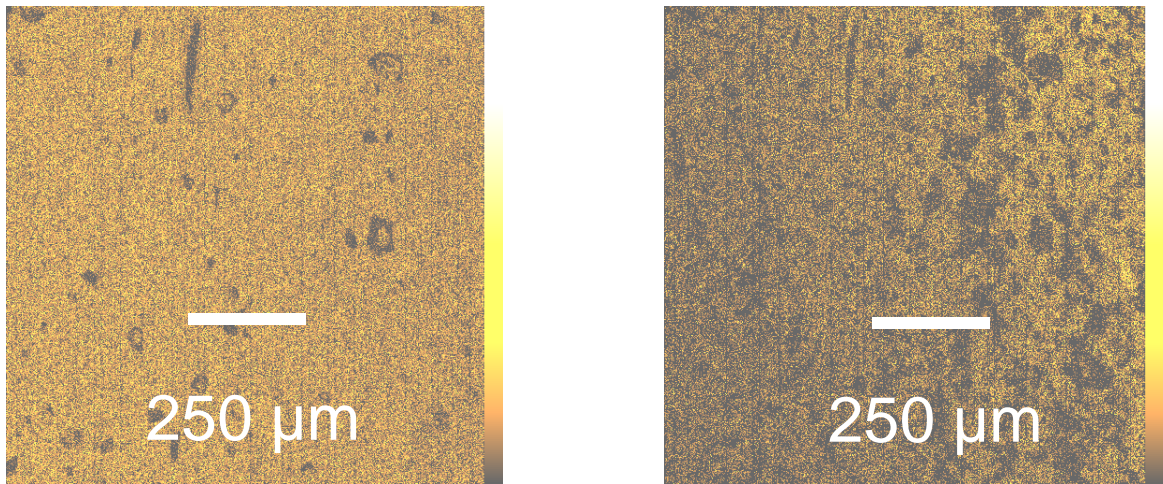


Abbildung 7.7: links: Rhodiumverteilung im Zentrum eines Aktivkohlepellets.
rechts: Iodverteilung im Zentrum eines Aktivkohlepellets.

Die Rhodiumverteilung ist im linken Bild dargestellt und weist eine sehr gleichmäßige Farbgebung über den gesamten vermessenen Bereich auf. Die dunklen Stellen entsprechen Makroporen und Vertiefungen im Trägermaterial, während die sichtbare helle Fläche durch Rhodium verursacht wird. Die einheitliche Färbung zeigt, daß das Aktivkohlepellet vollständig vom Katalysator durchdrungen ist, der homogen über das Trägermaterial verteilt vorliegt.

Im rechten Bild ist die Iodverteilung im Zentrum des Aktivkohlepellets zu erkennen. Iod wird in Form von Iodwasserstoff bei der Tränkung zugegeben, um die für die Katalysatorheterogenisierung erforderlichen positiven Ladungszentren auf der Aktivkohle zu erzeugen (vgl. Kapitel 7.1). Ebenso wie Rhodium zeigt auch Iod eine homogene Verteilung auf dem Trägermaterial. Anhäufungen von Iod, die aufgehellten Bereichen entsprechen würden, sind nicht festzustellen. Das rechte Bild ist insgesamt dunkler eingefärbt und gerätebedingt leicht nach links abgeschattet. Das Makroporensystem erscheint weniger plastisch, was auf eine geringere Iodbelegung im Vergleich zu Rhodium hinweist.

Die gleichmäßige Verteilung beider Elemente stützt das Modell der Säureadsorption an Aktivkohle nach *Boehm* und *Voll*. Offensichtlich konkurriert das Katalysatoranion mit dem Iodidion in der Adsorption an den positiven Ladungszentren auf dem Trägermaterial.

Die Empfindlichkeit der Elektronenstrahlmikrosonde ist stark vom untersuchten Element abhängig. Sie nimmt im allgemeinen mit der Ordnungszahl des Elements zu und ist für leichte Elemente nur für sehr hohe Konzentrationen als analytische Methode geeignet. Bei der Präparation der vorliegende Probe wurde eine Tränklösung mit einer TPPTS-Konzentration von $70,7 \text{ mmol L}^{-1}$ verwendet. Daraus errechnet sich ein Massenanteil von

14,6 mg Phosphor pro g Aktivkohle. Dieser Massenanteil reicht zur Bestimmung der Phosphorverteilung auf der untersuchten Probe nicht aus.

Neben der hoch konzentrierten Probe wurde ein Katalysator untersucht, der über einen Zeitraum von 35 Tagen in Hydroformylierungsexperimenten eingesetzt war. Bei der Präparation des Katalysators fand eine Tränklösung mit $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$ Rhodium und $0,75 \text{ mmol L}^{-1}$ Iodwasserstoff Verwendung. Das entspricht bei vollständiger Adsorption einem Massenanteil von 0,8 mg Rhodium und 0,48 mg Iod pro g Aktivkohle.

Abbildung 7.8 zeigt die Elementverteilungen von Rhodium und Iod über den gesamten Querschnitt eines Aktivkohlepellets. Im linken Teil der Abbildung ist die Rhodiumverteilung dargestellt.

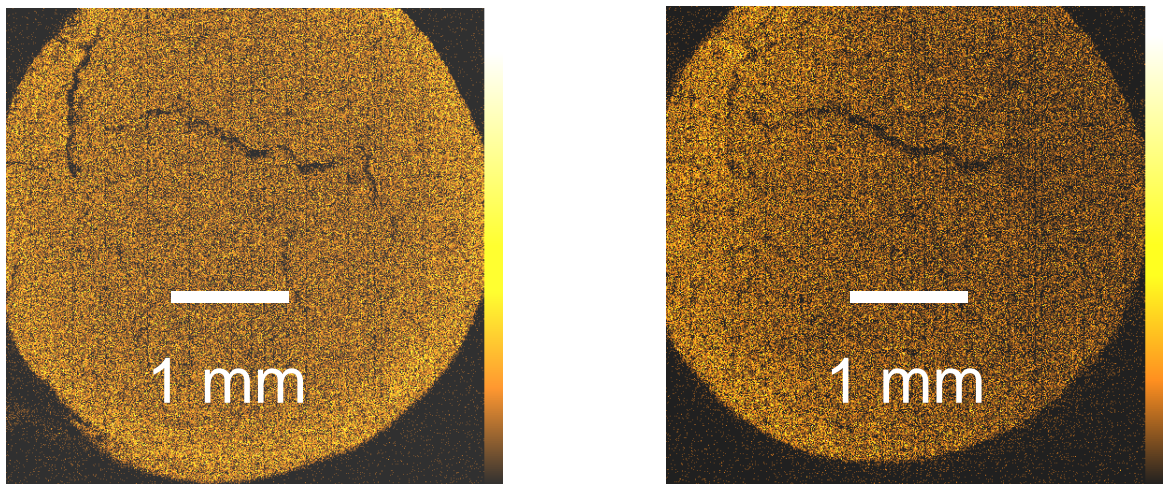


Abbildung 7.8: links: Rhodiumverteilung über den Querschnitt eines Aktivkohlepellets. rechts: Iodverteilung über den Querschnitt eines Aktivkohlepellets.

Es fällt auf, daß im Vergleich zum Zentrum des Pellets in den Randbereichen ein höherer Rhodiumanteil gemessen wird, was an dem hellen Außenbereich im Vergleich zum Zentrum erkennbar ist. Die dunkel gefärbten linienartigen Abschnitte sind Risse und Vertiefungen im Aktivkohlepellet. Im Gegensatz zur Probe in Abbildung 7.7 ist das Trägermaterial nicht vollständig durchdrungen und ungleichmäßig mit dem Katalysator bedeckt. Der vorliegende Katalysator ist somit kein Vollkatalysator im eigentlich Sinn. Andererseits ist deutlich erkennbar, daß Rhodium in das äußere Porensystem der Aktivkohle eingedrungen und nicht nur auf der zylindrischen Außenoberfläche des Pellets zu finden ist. Also liegt auch kein Schalenkatalysator, sondern eine Mischform der beiden Katalysatortypen vor.

Wie schon in Abbildung 7.7 beobachtet werden konnte, ist auch beim vorliegenden Katalysator der rechte Teil der Abbildung, der die Iodverteilung darstellt, dunkler gehalten. Aufgrund der geringen Konzentration ist die Oberfläche des Pellets weniger plastisch erkennbar. Die große Vertiefung in der angeschliffenen Fläche im Rhodiumbild oben links ist im rechten Bild nur noch angedeutet zu sehen. Das Bild der Iodverteilung ist insgesamt gerätebedingt leicht nach rechts abgeschattet. Berücksichtigt man diesen Schatten, so ist von einer eher gleichmäßigen Iodverteilung über den gesamten Querschnitt des Aktivkohlepellets auszugehen.

8 Untersuchungen zur Hydroformylierung

8.1 Einführung

8.1.1 Reaktionsgeschehen

Zum besseren Verständnis wird im folgenden zunächst das Reaktionsgeschehen anhand von Reaktionsgleichungen vorgestellt. Die beteiligten Umsetzungen werden am Beispiel von 1-Hexen gezeigt, das am intensivsten untersucht wurde.

Die Hauptprodukte der rhodiumkatalysierten Reaktion sind *n*-Heptanal und 2-Methylhexanal, die aus der Hydroformylierung von 1-Hexen entstehen (Abbildung 8.1).

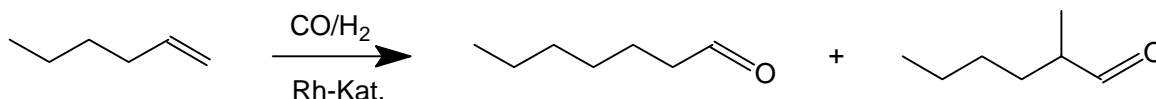


Abbildung 8.1: Hydroformylierung von 1-Hexen.

Als Nebenreaktion kann die Hydrierung von 1-Hexen zu *n*-Hexan auftreten (Abbildung 8.2) [FRO-96d].

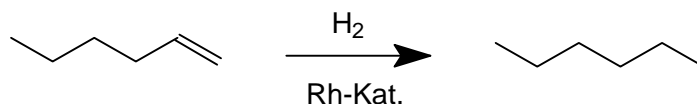


Abbildung 8.2: Hydrierung von 1-Hexen zu *n*-Hexan.

Weiterhin wird die Isomerisierung von 1-Hexen zu 2-Hexen beobachtet. 2-Hexen kann in einem *cis*- und *trans*-Isomer entstehen, die miteinander im Gleichgewicht stehen (Abbildung 8.3) [LAZ-90].

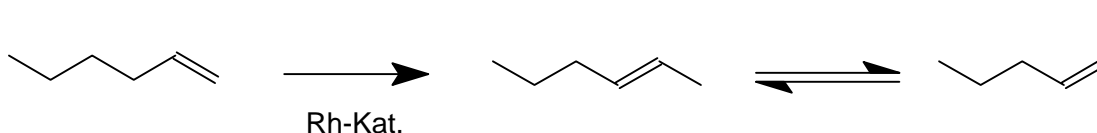


Abbildung 8.3: Isomerisierung von 1-Hexen zu 2-Hexen.

Die gebildeten 2-Hexen-Isomere können ebenso wie 1-Hexen hydroformyliert werden, woraus 2-Methylhexanal und 2-Ethylpentanal entstehen (Abbildung 8.4) [LAZ-90].

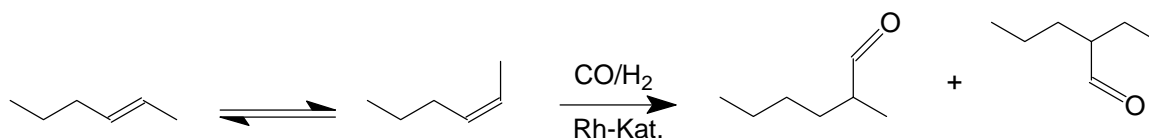


Abbildung 8.4: Hydroformylierung von 2-Hexen.

Des weiteren wird in der Literatur vereinzelt über die Dimerisierung von 1-Hexen an einem Rhodiumkatalysator berichtet. Die Dimerisierung zu 1-Dodecen konnte in der vorliegenden Arbeit nicht festgestellt werden und ist nur zur Vollständigkeit aufgeführt (Abbildung 8.5) [WIL-80].

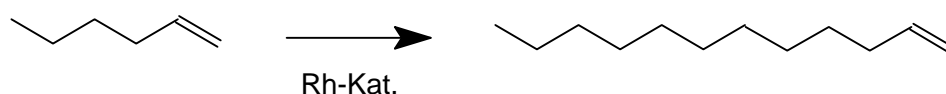


Abbildung 8.5: Dimerisierung von 1-Hexen zu 1-Dodecen.

Die durch Hydroformylierung gebildeten Aldehyde können miteinander Aldolkondensationen eingehen. In der Reaktionslösung liegen nebeneinander drei verschiedene Aldehyde vor, die entsprechend einer unselektiven gekreuzten Aldolkondensation neun verschiedene Aldole bilden können. Exemplarisch ist die Aldolkondensation an der Umsetzung von *n*-Heptanal zu *trans*-2-Pentyl-2-nonenal gezeigt (Abbildung 8.6).

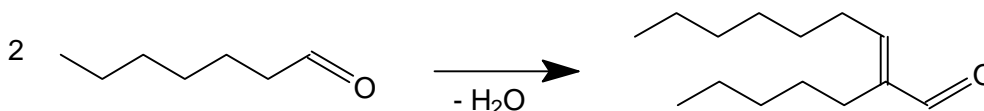
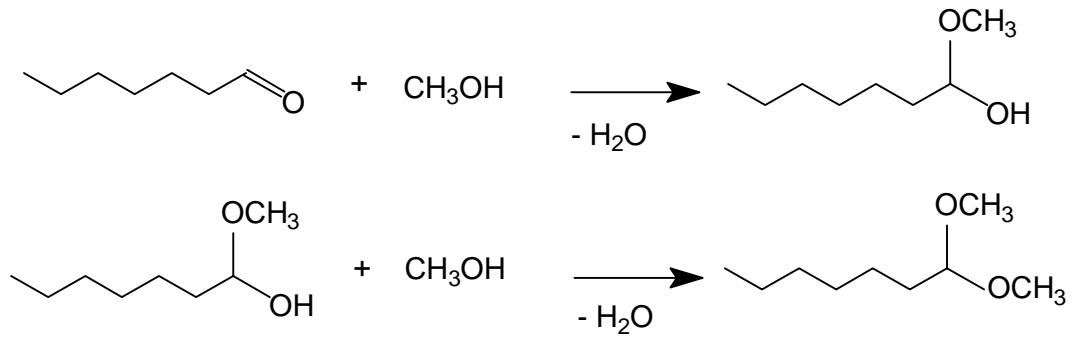


Abbildung 8.6: Aldolkondensation von *n*-Heptanal.

In Gegenwart von Alkoholen können Aldehyde zu Halb- und Vollacetalen reagieren. In Abbildung 8.7 ist die Reaktion von *n*-Heptanal mit Methanol dargestellt. Es entsteht zunächst 1-Methoxyhept-1-ol, das zu 1,1-Dimethoxyheptan weiterreagieren kann.

Abbildung 8.7: Acetalisierung von *n*-Heptanal mit Methanol.

8.1.2 Reaktionsverlauf

Der Konzentrationsverlauf der in der Hydroformylierung von 1-Hexen auftretenden Substanzen ist in Abbildung 8.8 als Funktion der Reaktionszeit dargestellt. Die Konzentrationen der ebenfalls gebildeten Aldole sind aus Gründen der Übersicht nicht aufgeführt.

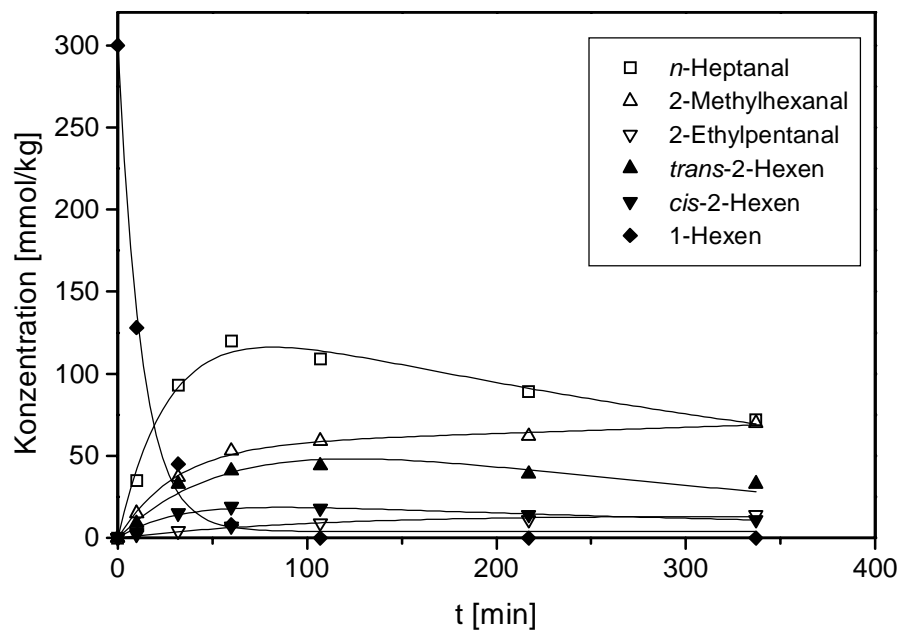


Abbildung 8.8: Konzentration der beteiligten Substanzen als Funktion der Zeit.

$c_{0, 1\text{-Hexen}} = 300 \text{ mmol/kg}$; $c_{\text{Rhodium}} = 1 \text{ mmol/kg}$;
 $c_{\text{TPPTS}} = 15 \text{ mmol/kg}$; $p = 4 \text{ MPa}$; $\text{CO:H}_2 = 1:1$; $T = 110 \text{ }^\circ\text{C}$.

Als Hydroformylierungsprodukte wurden *n*-Heptanal, 2-Methylhexanal und 2-Ethylpentanal mittels GC-MS identifiziert. Das Hauptprodukt der Umsetzung ist *n*-Heptanal, das in einer Folgereaktion verbraucht wird, so daß nach ca. 60 min ein Konzentrationsmaximum zu beobachten ist. Für 2-Methylhexanal und 2-Ethylpentanal sind keine Konzentrationsmaxima festzustellen. Die Verbrauchsreaktion von *n*-Heptanal konnte als Aldolreaktion bestimmt werden.

Neben der Hydroformylierung tritt die Isomerisierung von 1-Hexen zu 2-Hexen als Parallelreaktion auf. 2-Hexen wird in einem *cis*- und einem *trans*-Isomer gebildet. Dabei entsteht aus thermodynamischen Gründen bevorzugt *trans*-2-Hexen. Beide 2-Hexen-Isomere können zu den Aldehyden 2-Methylhexanal und 2-Ethylpentanal hydroformyliert werden. Diese Verbrauchsreaktion führt zu einem Maximum der 2-Hexenkonzentration, das nach ca. 120 min beobachtet werden kann.

Hydrierungsprodukte wie *n*-Hexan oder Alkohole wurden nicht beobachtet.

8.1.3 Stoffmengenbilanz

Die quantitative Erfassung der Reaktionsteilnehmer ist für die Auswertung des Reaktionsgeschehens von besonderer Bedeutung. Deshalb wurden zur Überprüfung der bestimmten GC-Kalibrierfaktoren (vgl. Kapitel 5.1) die Massen bilanziert. Bei der Probenahme können sich die auf Reaktionstemperatur geheizten Komponenten unter Umständen nicht vollständig im vorgelegten Aceton der Probeflaschen lösen. Eine weitere Fehlerquelle für die quantitative Bestimmung ist das heiße Synthesegas, das bei der Probenahme durch das Gemisch aus Aceton und Probelösung perlt und leichtflüchtige Substanzen teilweise austreiben kann.

Zur Durchführung einer Stoffmengenbilanz wurde daher nach einer Reaktionszeit von 132 min die gesamte Reaktionslösung in 500 mL auf ca. -85 °C gekühltem Aceton aufgefangen. Dieses Gemisch wurde anschließend gaschromatographisch analysiert. Tabelle 8.1 gibt die daraus bestimmten Konzentrationen an.

C _{0,1} -Hexen	300 mmol kg⁻¹
C _{e, 1} -Hexen	3 mmol kg ⁻¹
C _{e, trans-2} -Hexen	72 mmol kg ⁻¹
C _{e, cis-2} -Hexen	29 mmol kg ⁻¹
C _{e, n} -Heptanal	119 mmol kg ⁻¹
C _{e, 2} -Methylhexanal	64 mmol kg ⁻¹
C _{e, 2} -Ethylpentanal	6 mmol kg ⁻¹
C _{e, Summe}	293 mmol kg⁻¹

Tabelle 8.1: Stoffmengenbilanz.

Die Summe der analysierten Konzentrationen führt zu einem Wert von 293 mmol kg⁻¹. Das entspricht einer Wiederfindungsquote von 97,7 %.

8.1.4 Umsatz, Ausbeute und Selektivität

Aus den unter 8.1.3 bestimmten Konzentrationen lassen sich Umsatz U, Ausbeute A und integrale Selektivität S der Reaktion bestimmen. Diese berechnen sich für das Edukt i und das Produkt j wie folgt:

$$U_i = \frac{C_{0,i} - C_{e,i}}{C_{0,i}}$$

Gleichung 8.1: Bestimmung des Umsatzes.

$$A_j = \frac{|v_i| \cdot (C_{e,j} - C_{0,j})}{v_j \cdot C_{0,i}}$$

Gleichung 8.2: Bestimmung der Ausbeute.

$$S = \frac{|v_i| \cdot (c_{e,j} - c_{0,j})}{v_j \cdot (c_{0,i} - c_{e,i})}$$

Gleichung 8.3: Bestimmung der integralen Selektivität.

Darin bezeichnen c = Konzentration [mol · kg⁻¹]
 v = stöchiometrischer Faktor [/]

Daraus berechnen sich folgende Werte: $U_{1\text{-Hexen}}$ = 0,99

A_{Aldehyde} = 0,63

$S_{\text{Hydroformylierung}}$ = 0,64.

8.2 Einfluß der Immobilisierung

8.2.1 Zielsetzung der Untersuchungen

Als Katalysator wurde der aus dem RCH-RP-Verfahren bekannte Rhodiumkomplex $\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3$ verwendet. Dessen katalytische Eigenschaften können sich durch die Wechselwirkungen mit dem Trägermaterial Aktivkohle insbesondere durch sterische und elektronische Effekte verändern. Um den Einfluß der Immobilisierung auf den Katalysatorkomplex zu untersuchen, werden im folgenden die Ergebnisse aus homogen- und heterogenkatalysierten Versuchen bei identischen Reaktionsbedingungen verglichen. Die Lösemittelwahl im homogenen Versuch fiel auf ein Gemisch aus Wasser und Ethanol (1:3), in dem Edukte, Produkte und Katalysator gut löslich sind. In einem heterogenkatalysierten Versuch kommt der auf Aktivkohle immobilisierte Katalysator zum Einsatz. Darüber hinaus wird ein dem RCH-RP-Verfahren entsprechender Zweiphasenversuch unter Verwendung einer wäßrigen, katalysatorhaltigen Phase sowie einer organischen Phase durchgeführt.

8.2.2 Vergleich der Katalysatorsysteme

Für homogen katalysierte Reaktionen wird häufig zur Bestimmung der Katalysatoraktivität die *Turn-Over-Frequency* (TOF) herangezogen. Bei Verwendung der Stoffmenge n ist die TOF definiert als

$$\text{TOF} = \frac{n_{\text{Produkt}}}{n_{\text{Katalysatorzentren,aktiv}} \cdot \text{Zeit}}$$

Gleichung 8.4: Definition der Turn-Over-Frequency.

In der homogenen Katalyse wird die Anzahl aktiver Katalysatorzentren im allgemeinen mit dem Produkt aus Katalysatorkonzentration und dem betrachteten Volumen gleichgesetzt, das heißt, jeder Katalysatorkomplex wird als aktiv betrachtet. Im Fall der immobilisierten Katalyse ist die Zahl der aktiven Zentren nicht so einfach zu ermitteln. Immobilisierte Katalysatorkomplexe können unter Umständen für das Substrat nicht zugänglich sein und somit nicht zur Umsetzung beitragen. Da über die tatsächliche Anzahl vorhandener aktiver Zentren auf dem Trägermaterial im Rahmen dieser Arbeit keine verbindliche Aussage gemacht werden kann, wurde als Maß für die Katalysatoraktivität die experimentell ermittelte Anfangsreaktionsgeschwindigkeit verwendet. Diese wird auf die gesamte eingesetzte Katalysatormenge bezogen.

Die Reaktionsprodukte aus dem homogenkatalysierten Versuch sind neben *n*-Heptanal, 2-Methylhexanal und 2-Ethylpentanal vor allem Diethylacetale, die in einer Folgereaktion aus den gebildeten Aldehyden mit dem Lösemittel Ethanol entstehen (vgl. Kapitel 8.1.1). Um die erhaltenen Ergebnisse mit den heterogenkatalysierten Versuchen vergleichen zu können, wurden die Acetale in der Auswertung berücksichtigt, indem deren Konzentration zur gemessenen Aldehydkonzentration addiert wurde.

In Abbildung 8.9 ist die Konzentration der Hydroformylierungsprodukte als Funktion der Zeit dargestellt. Die Hydroformylierungsprodukte sind die Summe aller entstandenen Aldehyde und Acetale. Der Konzentrationsverlauf des homogenkatalysierten Versuchs weist den steilsten Anstieg auf. Der auf Aktivkohle immobilisierte Katalysator zeigt einen weniger steilen Konzentrationsverlauf, während in der klassischen Zweiphasenkatalyse kaum Hydroformylierungsprodukte gebildet werden.

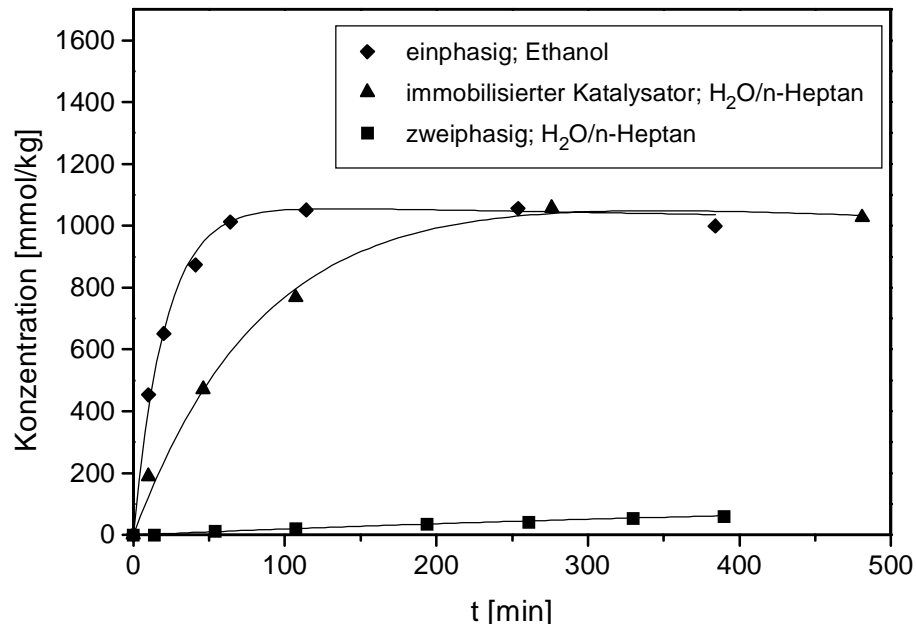


Abbildung 8.9: Bildung der Hydroformylierungsprodukte als Funktion der Zeit für homogene und heterogene Reaktionssysteme.

$C_{0, 1\text{-Hexen}} = 3000 \text{ mmol/kg}$; $C_{\text{Rhodium}} = 2 \text{ mmol/kg}$;
 $C_{\text{TPPTS}} = 30 \text{ mmol/kg}$; $p = 2 \text{ MPa}$; $\text{CO:H}_2 = 1:1$; $T = 110 \text{ }^\circ\text{C}$.

Die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit ist neben dem *n*/*iso*-Verhältnis in Tabelle 8.2 aufgeführt. Das *n*/*iso*-Verhältnis liegt für die betrachteten Katalysatorsysteme in der Größenordnung von 2:1 zugunsten des linearen Aldehyds.

Der homogene Katalysator weist im Vergleich zum immobilisierten Katalysator eine um den Faktor 7 höhere Anfangsreaktionsgeschwindigkeit auf. Diese wiederum ist gegenüber der zweiphasigen Reaktionsführung 30-fach höher.

Katalysatorsystem	Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung [mmol · mmol (Rh) ⁻¹ · h ⁻¹]	<i>n</i> /iso- Verhältnis [/]
homogen	2880	2,4
immobilisiert	408	1,9
zweiphasig	14	2,1

Tabelle 8.2: Vergleich der Reaktionssysteme.

8.2.3 Variation der Zweiphasenkatalyse

In den heterogenkatalysierten Versuchen wurde als Lösemittel eine Mischung von *n*-Heptan und Wasser verwendet, die zwei flüssige Phasen bilden. 1-Hexen ist in der wäßrigen, katalysatorhaltigen Phase nur wenig löslich, so daß die Reaktion an der Phasengrenzfläche abläuft. Durch die Vergrößerung der Phasengrenzfläche z. B. durch intensives Rühren ist es möglich, die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhöhen [COR-98].

Die im Reaktoreinsatz fixierten Aktivkohlepellets wirken auf die gerührte Lösung wie Strömungsstörer. Sie können daher zu einer feineren Tröpfchenbildung der wäßrigen, dispersen Phase führen und so die Phasengrenzfläche vergrößern, wodurch sich möglicherweise die höhere Anfangsreaktionsgeschwindigkeit des immobilisierten Katalysators gegenüber der Zweiphasenkatalyse erklären läßt.

Um diesen Effekt zu untersuchen, wurde die Aktivkohleschüttung in einem zweiphasigen Versuch durch Glasraschigringe simuliert und der Einfluß auf die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit gemessen. In Abbildung 8.10 ist der Konzentrationsverlauf der Hydroformylierungsprodukte als Funktion der Reaktionszeit dargestellt. Als Vergleich ist ein immobilisiert-katalysierter Versuch bei identischen Reaktionsbedingungen aufgeführt.

In diesem Vergleich erweist sich der immobilisierte Katalysator um den Faktor 66 aktiver als die Zweiphasenkatalyse (vgl. Tabelle 8.3). Die höhere Aktivität des immobilisierten Katalysators ist demnach nicht auf die Vergrößerung der Phasengrenzfläche infolge von anderen Strömungsverhältnissen zurückzuführen.

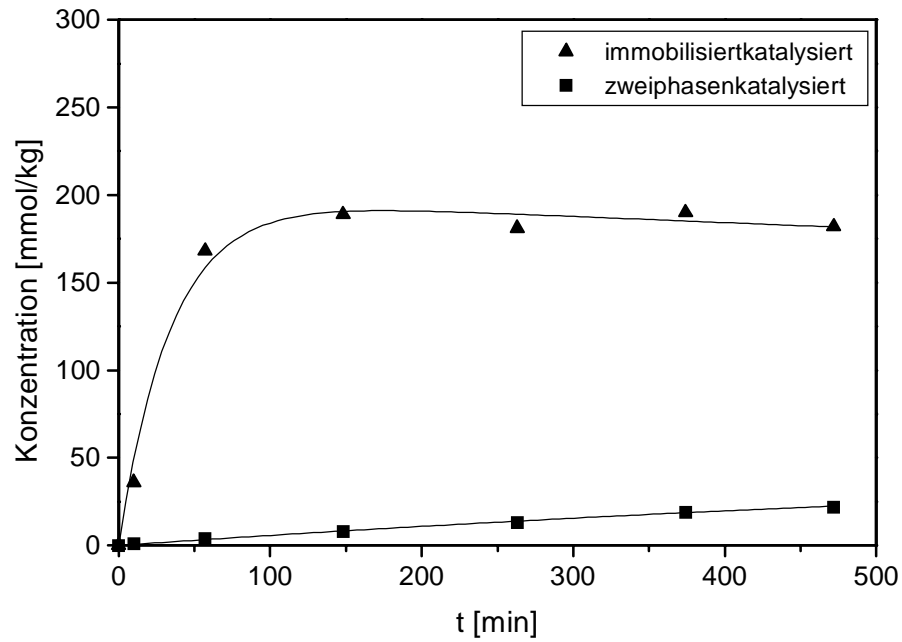


Abbildung 8.10: Vergleich von zweiphasiger und immobilisierter Katalyse bei ähnlichen Strömungsverhältnissen.

$c_{0, 1\text{-Hexen}} = 300 \text{ mmol/kg}$; $c_{\text{Rhodium}} = 1 \text{ mmol/kg}$; $c_{\text{TPPTS}} = 10 \text{ mmol/kg}$;
 $p = 4 \text{ MPa}$; $\text{CO:H}_2 = 1:1$; $T = 110 \text{ }^\circ\text{C}$.

Die ermittelten Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten sind in Tabelle 8.3 angegeben.

Katalysatorsystem	Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung [mmol · mmol ⁻¹ (Rh) · h ⁻¹]
immobilisiert	267
zweiphasig	4

Tabelle 8.3: Vergleich der Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten verschiedener Katalysatorsysteme bei ähnlichen Strömungsverhältnissen.

8.3 Variation der Reaktionsparameter

8.3.1 Zielsetzung der Messungen

Neben der Entwicklung eines stabilen Katalysators und dessen Optimierung ist die Gewinnung kinetischer Daten ein entscheidendes Ziel dieser Arbeit. Daher wurden mehrere Meßreihen durchgeführt, bei denen jeweils ein Reaktionsparameter unter Konstanthaltung aller anderen variiert wurde. Die Auswertung erfolgte anhand der Bestimmung der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung, die als Maß der Katalysatoraktivität herangezogen wurde, sowie anhand des Einflusses auf das *n*/*iso*-Verhältnis und die Isomerisierung von 1-Hexen zu 2-Hexen. Als Katalysator wurde in allen Meßreihen auf HT-AC immobilisiertes $\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3$ verwendet.

8.3.2 Reaktionstemperatur

Die Reaktionstemperatur wurde im Bereich zwischen 50 und 130 °C variiert. Der Einfluß auf die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung ist in Abbildung 8.11 dargestellt.

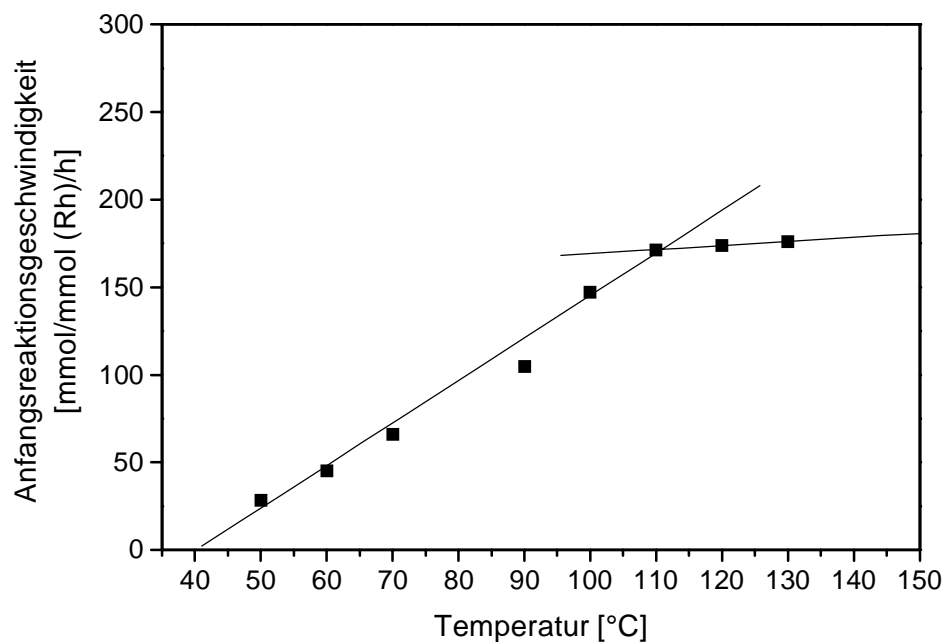


Abbildung 8.11: Einfluß der Reaktionstemperatur auf die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung.

$c_{0, 1\text{-Hexen}} = 300 \text{ mmol/kg}$; $c_{\text{Rhodium}} = 1 \text{ mmol/kg}$; $c_{\text{TPPTS}} = 10 \text{ mmol/kg}$;
 $p = 4 \text{ MPa}$; $\text{CO:H}_2 = 1:1$.

Zwischen 50 und 110 °C ist eine deutliche Zunahme der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit erkennbar. Bei höheren Temperaturen ist die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit nahezu unabhängig von der Temperatur. Daher wurde als Standardreaktionstemperatur für weitere Meßreihen 110 °C gewählt. Das *n*/*iso*-Verhältnis wird nicht von der Reaktionstemperatur beeinflusst.

Als Nebenreaktion zur Hydroformylierung tritt die Isomerisierung von 1-Hexen zu 2-Hexen auf. Der Temperatureinfluß auf diese Reaktion ist in Abbildung 8.12 dargestellt. Die Isomerisierungsgeschwindigkeit nimmt stetig mit steigender Reaktionstemperatur zu.

Das Verhältnis des *cis*- und *trans*-Isomers ist unabhängig von der Reaktionstemperatur und liegt im Bereich 2,5:1 zugunsten des thermodynamisch bevorzugten *trans*-2-Hexens.

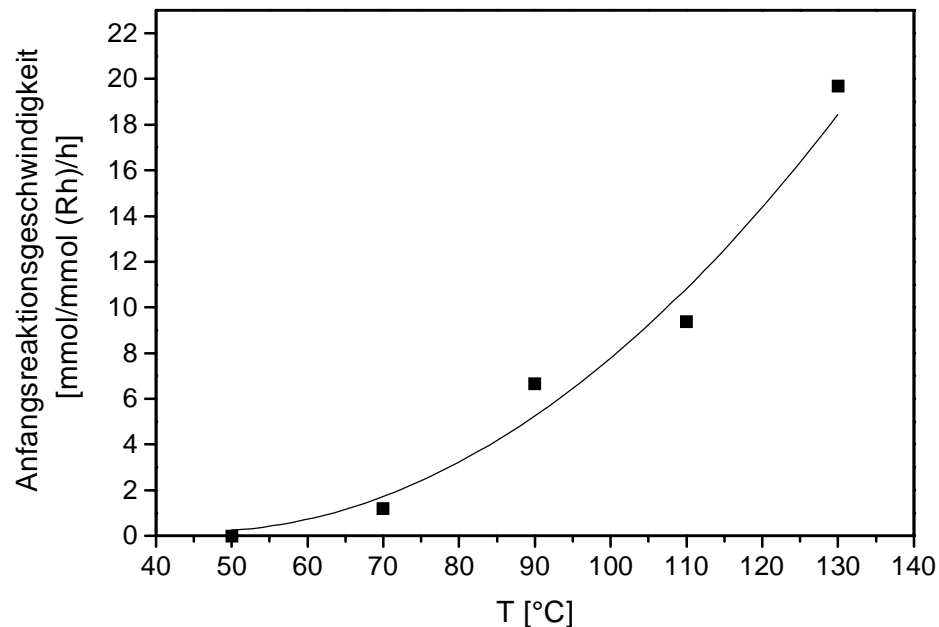


Abbildung 8.12: Einfluß der Reaktionstemperatur auf die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Isomerisierung.

$c_{0, 1\text{-Hexen}} = 300 \text{ mmol/kg}$; $c_{\text{Rhodium}} = 1 \text{ mmol/kg}$; $c_{\text{TPPTS}} = 10 \text{ mmol/kg}$;
 $p = 4 \text{ MPa}$; $\text{CO:H}_2 = 1:1$.

8.3.3 Reaktionsdruck

Der Gesamtdruck der Reaktion wurde im Bereich zwischen 1 und 7 MPa variiert, wobei das Verhältnis von $H_2:CO$ konstant bei 1:1 gehalten wurde. Der Einfluß des Reaktionsdruckes auf die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit ist in Abbildung 8.13 dargestellt. Die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit steigt im untersuchten Bereich bis ca. 4 MPa an. Bei Reaktionsdrücken > 4 MPa ist keine weitere Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit zu beobachten. Offensichtlich ist die druckabhängige Gaslöslichkeit bei 110 °C so groß, daß sie bei den angegebenen Reaktionsbedingungen nicht mehr den geschwindigkeitsbestimmenden Faktor der Hydroformylierung darstellt. Für weitere Meßreihen wurde daher der Standardreaktionsdruck auf 4 MPa festgelegt.

Die Variation des Reaktionsdruckes hatte keinen Einfluß auf das *n/iso*-Verhältnis.

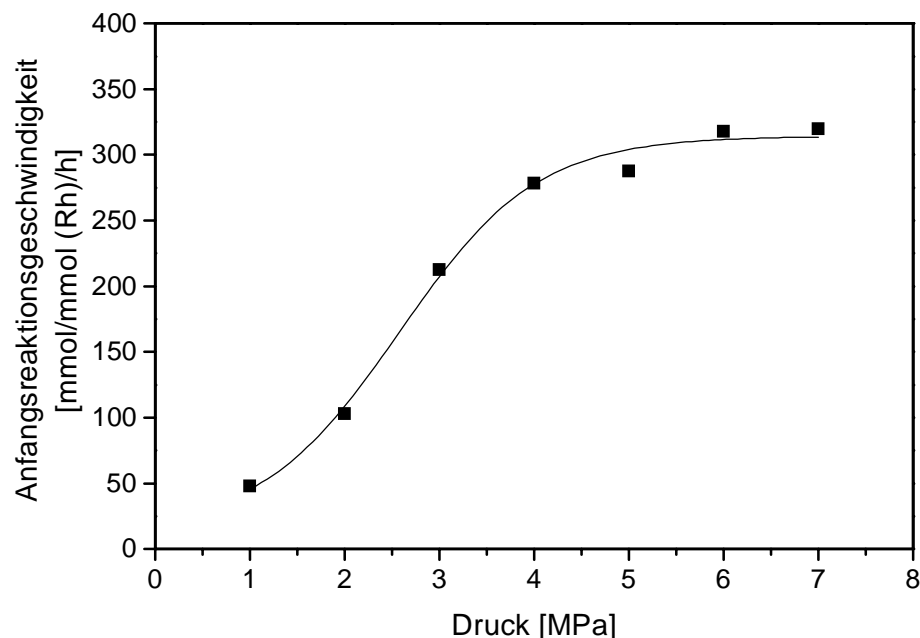


Abbildung 8.13: Einfluß des Gesamtdruckes auf die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit.

$c_{0, 1-Hexen} = 300 \text{ mmol/kg}$; $c_{Rhodium} = 1 \text{ mmol/kg}$; $c_{TPPTS} = 10 \text{ mmol/kg}$;
 $T = 110 \text{ °C}$; $CO:H_2 = 1:1$.

8.3.4 CO-Partialdruck

In der Literatur wird der Einfluß des CO-Partialdruckes auf die Reaktionsgeschwindigkeit je nach Druckbereich unterschiedlich beschrieben. *Delmas* untersuchte die Hydroformylierung von 1-Octen in einem Zweiphasensystem mit einem Rhodium-TPPTS-Katalysator [DEL-95]. Als Cosolvens setzte er Ethanol ein und stellte fest, daß die Reaktionsgeschwindigkeit im unteren Druckbereich mit zunehmendem CO-Partialdruck wächst, bei einem CO-Partialdruck von ca. 6 MPa ein Maximum durchläuft und bei höheren CO-Partialdrücken fällt. Als Begründung für diese Beobachtung werden die in Kapitel 2.3 dargestellten Dissoziationsgleichgewichte der verschiedenen Rhodiumkomplexe herangezogen.

Neben der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung wurde das Hauptaugenmerk auf das gemessene *n/iso*-Verhältnis und die Isomerisierung von 1-Hexen zu 2-Hexen gelegt. Der H_2 -Partialdruck der Versuchsreihe wurde konstant bei 3 MPa gehalten. Abbildung 8.14 zeigt die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung als Funktion des CO-Partialdruckes im Bereich 1,2 bis 3,5 MPa.

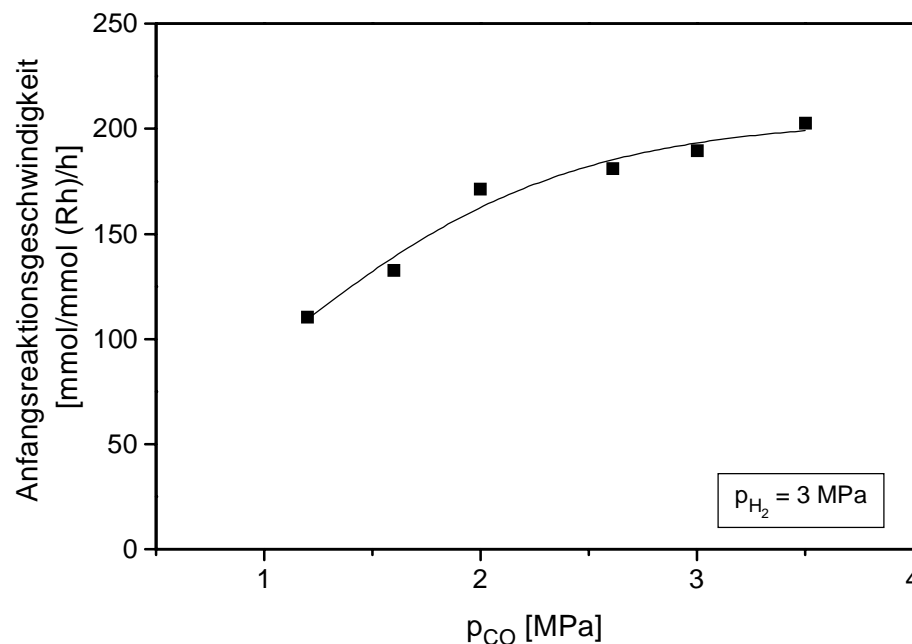


Abbildung 8.14: Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung als Funktion des CO-Partialdruckes.

$c_{0, 1-Hexen} = 300 \text{ mmol/kg}$; $c_{Rhodium} = 1 \text{ mmol/kg}$; $c_{TPPTS} = 10 \text{ mmol/kg}$;
 $p(H_2) = 3 \text{ MPa}$; $T = 110 \text{ }^\circ\text{C}$.

Die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit nimmt zunächst mit steigendem CO-Partialdruck zu. Ab einem CO-Druck von ca. 2 MPa flacht der Anstieg deutlich ab.

Um diese Beobachtung zu diskutieren, wird die Löslichkeit Λ_i von CO in *n*-Heptan herangezogen. In der Literatur sind keine Daten über die Löslichkeit von H₂/CO-Gemischen in *n*-Heptan zu finden.

Die Löslichkeit von Gasgemischen in Flüssigkeiten ist im Fall von verdünnten Lösungen mit Hilfe des *Henry-Dalton'schen Gesetzes* bestimmbar, wobei m_i die Masse des gelösten Gases, λ_i den Löslichkeitskoeffizienten des Gases im verwendeten Lösemittel und p_i den zugehörigen Partialdruck bezeichnen:

$$m_i = \lambda_i \cdot m_{\text{Lösemittel}} \cdot p_i$$

Gleichung 8.5: Henry-Dalton'sches Gesetz.

Nach *Kruis* kann die Löslichkeit von Gasgemischen näherungsweise als additiv betrachtet werden, wenn die Druck- und Temperaturabhängigkeit der Löslichkeitskoeffizienten berücksichtigt wird [KRU-76a]. Demnach kann die Löslichkeit und damit die Konzentration c_i der gasförmigen Komponenten über ihre Partialdrücke p_i und den zugehörigen temperatur- und druckabhängigen Löslichkeitskoeffizienten λ_i bestimmt werden (Gleichung 8.6).

$$c_i = \lambda_i \cdot p_i$$

Gleichung 8.6: Berechnung der Gaskonzentration in der organischen Phase.

Für CO in *n*-Heptan ist in der Literatur kein Löslichkeitskoeffizient bekannt. *n*-Decan hat eine ähnliche Dichte und chemische Eigenschaften wie das kurzkettigere *n*-Heptan, so daß in guter Näherung der bei 110 °C ermittelte Löslichkeitskoeffizient λ_i verwendet werden kann. Dieser beträgt

$$\lambda_{\text{CO}} = 17,5 \text{ mmol kg}^{-1} (\textit{n-Decan}) \text{ bar}^{-1}$$

[KRU-76b]. Daraus folgt, daß bei einer CO-Konzentration in der organischen Phase von ca. 350 mmol kg⁻¹, also ca. 16 % oberhalb des stöchiometrischen Verhältnisses von CO zur eingesetzten Substratkonzentration ($c_{0, 1\text{-Hexen}} = 300 \text{ mmol kg}^{-1}$), die beobachtete Anfangsreaktionsgeschwindigkeit unabhängig vom angelegten CO-Partialdruck ist.

Einflüsse des CO-Partialdruckes auf die Isomerisierung von 1-Hexen zu 2-Hexen und das *n/iso*-Verhältnis konnten nicht festgestellt werden.

8.3.5 H₂-Partialdruck

Der H₂-Partialdruck wurde im wesentlichen aus zwei Gründen variiert. Zum einen wurde in der homogenkatalysierten Hydroformylierung von 1-Decen mit HRh(CO)(TPP)₃ und in der zweiphasigkatalysierten Hydroformylierung von 1-Octen mit HRh(CO)(TPPTS)₃ die Addition von Wasserstoff an das Rhodiumatom als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt identifiziert [BHA-95, CHA-93a]. Eine Erhöhung des H₂-Partialdruckes könnte somit die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung positiv beeinflussen. Zum anderen wird in der Literatur immer wieder die Hydrierung der Olefine zu den entsprechenden Alkanen als Nebenreaktion beobachtet [HER-92, KAI-97, PRU-79]. Dies reduziert die Selektivität bezüglich der Hydroformylierung und bedeutet eine schlechtere Rohstoffausnutzung. Daher stand in dieser Versuchsreihe neben der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung die Untersuchung von Hydrierungsprodukten im Mittelpunkt des Interesses.

Abbildung 8.15 zeigt den Einfluß des Wasserstoffpartialdruckes im Bereich 2 bis 5 MPa auf die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung. In der Versuchsreihe wurde der CO-Partialdruck konstant bei 2 MPa gehalten.

Die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit steigt mit zunehmendem H₂-Partialdruck zunächst steil an, um ab einem Partialdruck von ca. 3,2 MPa einen konstanten Wert anzunehmen.

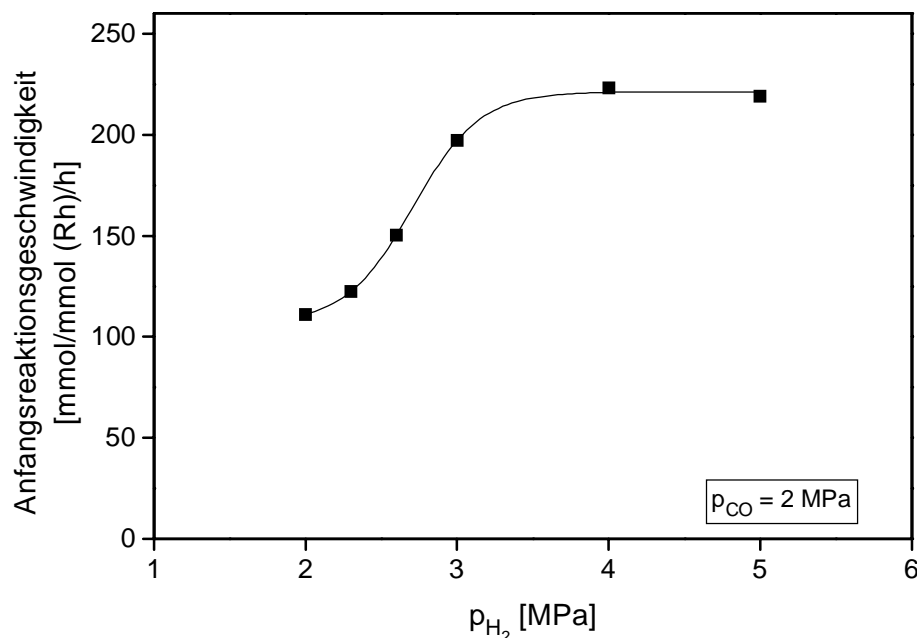


Abbildung 8.15: Anfangsreaktionsgeschwindigkeit als Funktion des H₂-Partialdruckes.

$c_{O, 1-Hexen} = 300 \text{ mmol/kg}$; $c_{Rhodium} = 1 \text{ mmol/kg}$; $c_{TPPTS} = 10 \text{ mmol/kg}$;
 $p(\text{CO}) = 2 \text{ MPa}$; $T = 110 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Analog zu den Ausführungen zum Einfluß des CO-Partialdruckes auf die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit läßt sich die Konzentration von H₂ in *n*-Heptan über Gleichung 8.4 bestimmen. In der Literatur wird für Wasserstoff in *n*-Heptan bei 110 °C ein Löslichkeitskoeffizient von

$$\lambda_{\text{Wasserstoff}} = 12 \text{ mmol kg}^{-1} (n\text{-Heptan}) \text{ bar}^{-1}$$

angegeben [KRU-76c]. Daraus errechnet sich eine H₂-Konzentration von ca. 380 mmol kg⁻¹. Dieser Wert liegt ca. 26 % über dem stöchiometrischen Verhältnis von Wasserstoff zu 1-Hexen.

Beide Löslichkeitskoeffizienten gelten für ein eingestelltes thermodynamisches Gleichgewicht im System. Diese Voraussetzung ist im untersuchten Reaktionssystem nur eingeschränkt gegeben. Das Gasgemisch wird dicht oberhalb des Reaktorbodens in die flüssige Phase eingeblasen und durch den Rührer mit *n*-Heptan vermischt. Bei dieser experimentellen Anordnung ist davon auszugehen, daß sich das System zum Zeitpunkt des Reaktionsstarts noch nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Die tatsächliche Gaskonzentration in der organischen Phase ist niedriger, als im thermodynamischen Gleichgewicht. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache kann in guter Näherung festgestellt werden, daß CO und H₂ unterhalb des stöchiometrischen Verhältnisses zum Substrat die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit beeinflussen. Oberhalb dieses Verhältnisses ist die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der Konzentration der beiden gasförmigen Komponenten.

Hydrierungsprodukte wie *n*-Hexan oder Alkohole, die aus den gebildeten Aldehyden entstehen könnten, wurden nicht beobachtet. Die Variation des H₂-Partialdruckes zeigte weder Auswirkungen auf die Isomerisierung zu 2-Hexen noch auf das *n/iso*-Verhältnis, das bei ca. 2:1 lag.

8.3.6 H₂/CO-Verhältnis

Durch die Variation des H₂/CO-Verhältnisses bei konstantem Gesamtdruck sollten Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus und den Katalysatorkomplex gewonnen werden. Die Versuchsreihe wurde bei 4 MPa Synthesegasdruck und 110 °C durchgeführt. Dabei wurde das H₂/CO-Verhältnis zwischen 2,5:1 und 1:1 variiert. Der Einfluß des H₂/CO-Verhältnisses auf die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung ist in Abbildung 8.16 dargestellt.

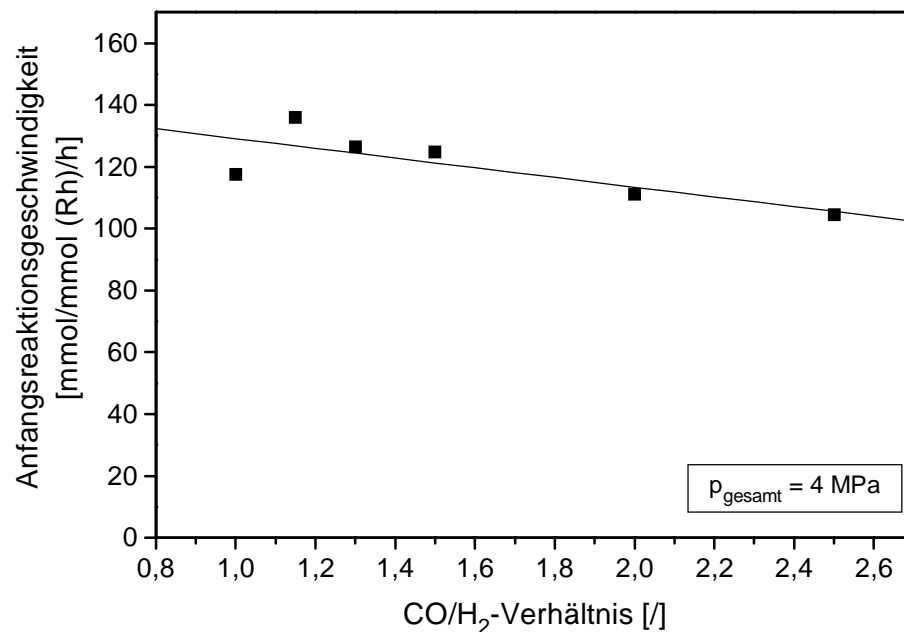


Abbildung 8.16: Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung als Funktion des H₂/CO-Verhältnisses.

$c_{0, 1\text{-Hexen}} = 300 \text{ mmol/kg}$; $c_{\text{Rhodium}} = 1 \text{ mmol/kg}$; $c_{\text{TPPTS}} = 10 \text{ mmol/kg}$;
 $p_{\text{gesamt}} = 4 \text{ MPa}$; $T = 110 \text{ °C}$.

Es zeigt sich, daß die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung mit höherem H₂/CO-Verhältnis fällt. Eine Begründung hierfür kann aus den Ausführungen zur Konzentrationsvariation der Einzelkomponenten CO und H₂ abgeleitet werden (vgl. Kapitel 8.3.4 und 8.3.5). Nach Gleichung 8.6 entspricht die Variation des H₂/CO-Verhältnisses im untersuchten Bereich folgenden Konzentrationsbereichen:

CO: 200 - 350 mmol kg⁻¹

H₂: 240 - 343 mmol kg⁻¹.

Sie liegt damit für beide Komponenten bezogen auf $c_{0, 1\text{-Hexen}}$ im unterstöchiometrischen und somit sensiblen Bereich. Die durch Reduzierung der Konzentration einer Komponente zu erwartenden niedrigere Anfangsreaktionsgeschwindigkeit wird durch Erhöhung der Konzentration der anderen Komponente teilweise kompensiert. Eine genauere quantitative Betrachtung findet im Rahmen der Modellierung der Versuchsergebnisse statt (vgl. Kapitel 9).

In Abbildung 8.17 ist der Einfluß des H_2/CO -Verhältnisses auf das n/iso -Verhältnis aufgeführt.

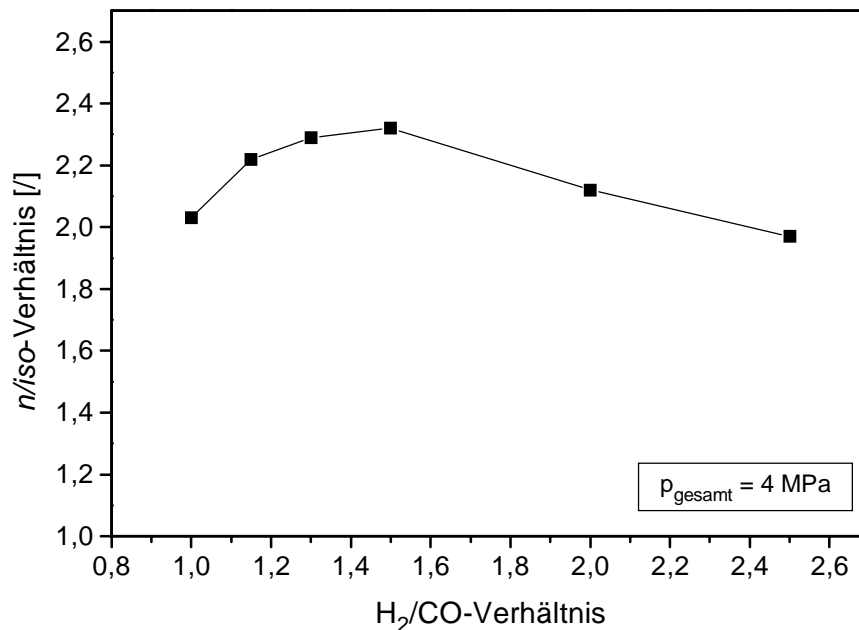


Abbildung 8.17: n/iso -Verhältnis als Funktion des H_2/CO -Verhältnisses.

$c_{0, 1\text{-Hexen}} = 300 \text{ mmol/kg}$; $c_{Rhodium} = 1 \text{ mmol/kg}$; $c_{TPPTS} = 10 \text{ mmol/kg}$;
 $p_{gesamt} = 4 \text{ MPa}$; $T = 110 \text{ }^\circ\text{C}$.

Das n/iso -Verhältnis steigt mit wachsendem H_2/CO -Verhältnis an, hat bei 1,5:1 ein Maximum und fällt danach flach ab. Insgesamt ist der Einfluß jedoch wenig signifikant. Für eine detailliertere Diskussion des n/iso -Verhältnisses sei auf Kapitel 8.4 verwiesen.

8.3.7 1-Hexen-Anfangskonzentration

Die 1-Hexen-Anfangskonzentration wurde im Bereich zwischen 25 und 1200 mmol kg⁻¹ (*n*-Heptan) variiert. Den Einfluß auf die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung zeigt Abbildung 8.18.

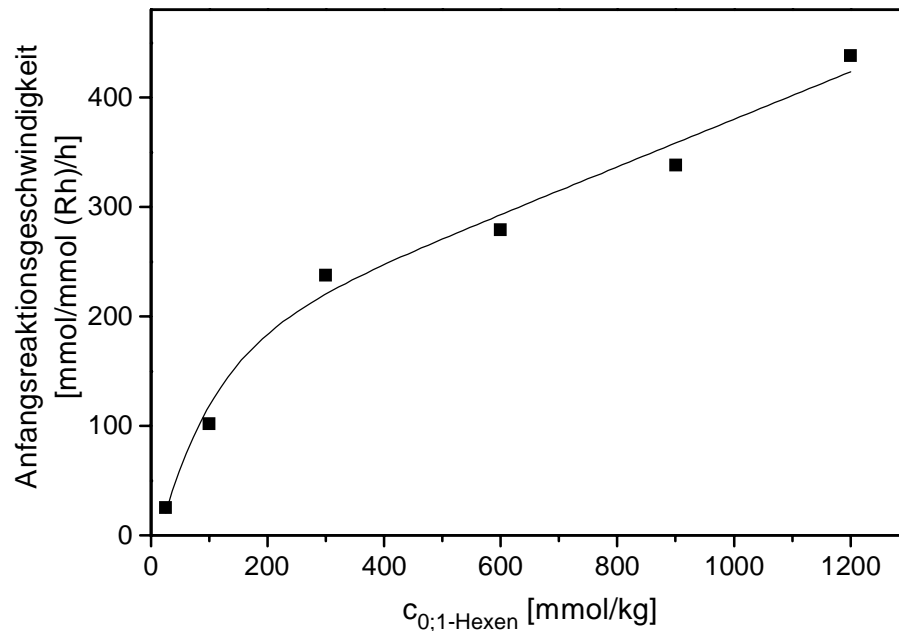


Abbildung 8.18: Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung als Funktion der 1-Hexen-Anfangskonzentration.

$c_{\text{Rhodium}} = 1 \text{ mmol/kg}$; $c_{\text{TPPTS}} = 10 \text{ mmol/kg}$; $p = 4 \text{ MPa}$; $\text{CO:H}_2 = 1:1$;
 $T = 110 \text{ }^\circ\text{C}$.

Erwartungsgemäß steigt die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit mit steigender 1-Hexen-Anfangskonzentration an. Im Bereich zwischen 25 und 300 mmol kg⁻¹ Lösemittel ist dieser Anstieg deutlich steiler als zwischen 300 und 1200 mmol kg⁻¹. Bei höheren 1-Hexenkonzentrationen kann ein linearer Zusammenhang zwischen Anfangskonzentration und Anfangsreaktionsgeschwindigkeit festgestellt werden. Um diese Beobachtung zu erklären, wird der Katalysatorzyklus nach *Wilkinson* herangezogen (vgl. Abbildung 2.8). Danach kommt es im Schritt 2 zur Anlagerung des Olefins an den Katalysatorkomplex. Die Ausbildung dieses π -Komplexes ist eine Gleichgewichtsreaktion mit den Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten k_1 und k_{-1} (Abbildung 8.19).

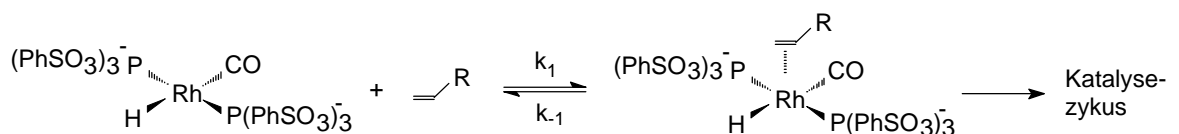


Abbildung 8.19: Reversible π -Komplexbildung im Katalysezyklus.

Dieses Gleichgewicht wird durch Erhöhung der Olefinkonzentration in Richtung des π -Komplexes verschoben. Gleichzeitig konkurriert das Olefin mit anderen potentiellen Liganden um die freie Koordinationsstelle am Rhodiumzentrum. Insbesondere TPPTS, das im Überschuß von 10:1 zu Rhodium vorliegt, und CO kommen hierfür in Betracht. Beide Liganden koordinieren im Vergleich zum Olefin deutlich besser an das metallische Zentralatom. Sowohl CO als auch TPPTS liegen in der durchgeführten Versuchsserie in konstanten Konzentrationen vor. Durch die Erhöhung der Olefinkonzentration ist es daher möglich, die Ausbildung des π -Komplexes zu fördern und somit den nächsten Schritt im Katalysezyklus zu ermöglichen. Die Tatsache, daß die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit im untersuchten Konzentrationsbereich stetig mit der Olefinkonzentration steigt, auch wenn die Konzentrationen von CO und H₂ im deutlich unterstöchiometrischen Bereich liegen, läßt darauf schließen, daß die Addition des Olefins an das Katalytische Zentrum der geschwindigkeitsbestimmende Schritt im Katalysezyklus ist.

Auf das *n/iso*-Verhältnis und die Isomerisierung zu 2-Hexen hat die Variation der 1-Hexen-Anfangskonzentration keinen Einfluß.

8.3.8 Rhodiumkonzentration

Die Katalysatorkonzentration auf dem Trägermaterial ist eine wichtige Größe, um Erkenntnisse über das immobilisierte System zu gewinnen. Um die Belegung auf der Aktivkohle mit den homogenkatalysierten Versuchen vergleichen zu können, ist die Umrechnung der Katalysatorbelegung auf Konzentrationen in Lösung notwendig. Dabei wurde von wäßrigen Katalysatorlösungen im Konzentrationsbereich zwischen 0 und 2,5 mmol (Rh) kg⁻¹ bei konstanter Ligandenkonzentration ausgegangen, mit denen die Tränkung der Aktivkohle erfolgte. Daß die Immobilisierung des gelösten Katalysators auf der präparierten Aktivkohle nahezu vollständig ist, konnte in Kapitel 7.2 gezeigt werden. In Tabelle 8.4 sind die Belegungen der Aktivkohle und die entsprechenden Konzentrationen in Lösung angegeben.

Belegung der Aktivkohle [mg _{Rh} /g _{AC}]	Konzentration Rh in Lösung [mmol _{Rh} /kg _{Lösemittel}]
--	--

0,12	0,22
0,35	0,66
0,54	1,02
0,81	1,58
1,05	2,04
1,30	2,53

Tabelle 8.4: Umrechnung der Aktivkohlebelegung in Konzentrationen in Lösung.

Der Einfluß der Rhodiumkonzentration auf die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung ist in Abbildung 8.20 dargestellt.

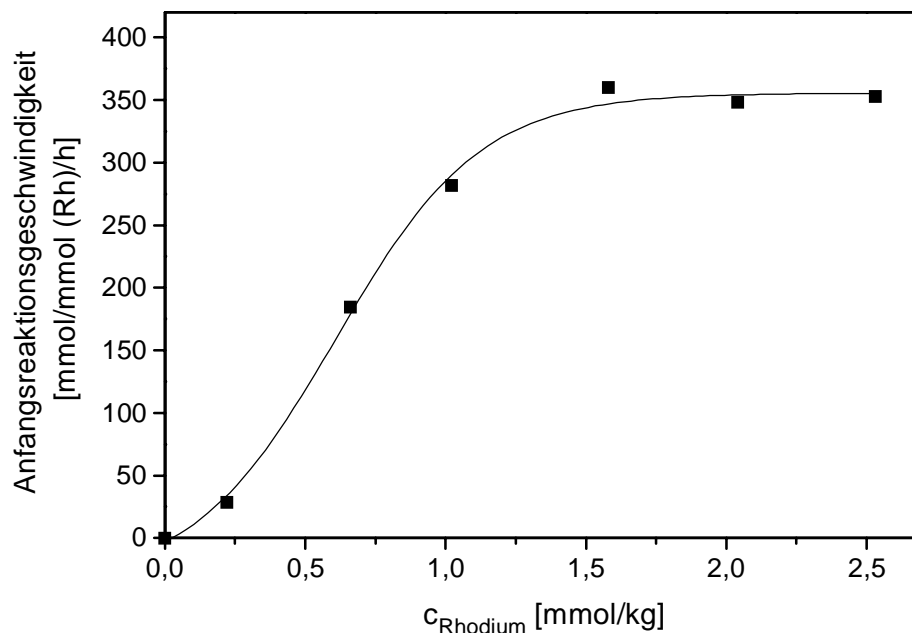


Abbildung 8.20: Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung als Funktion der Rhodiumkonzentration.

$c_{0, 1\text{-Hexen}} = 300 \text{ mmol/kg}$; $c_{\text{TPPTS}} = 10 \text{ mmol/kg}$; $p = 4 \text{ MPa}$; $\text{CO:H}_2 = 1:1$;
 $T = 110 \text{ }^\circ\text{C}$.

Die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit steigt zunächst mit der Rhodiumkonzentration an. Bei einer Rhodiumkonzentration von ca. $1,0 \text{ mmol kg}^{-1}$ flacht der Anstieg ab und ab ca. $1,5 \text{ mmol Rh kg}^{-1}$ ist keine weitere Steigerung der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit festzustellen.

Diese Beobachtung kann in Verbindung mit der Katalysatorverteilung über den Querschnitt des Aktivkohlepellets erklärt werden (vgl. Kapitel 7.3). Die Erhöhung der Katalysatorkonzentration führt zur Immobilisierung des Katalysators im Inneren des Pellets. Diese katalytischen Zentren sind für das Substrat nicht zugänglich, weil das

Porensystem aufgrund der Katalysatortränkung vollständig mit Wasser gefüllt und die Löslichkeit von 1-Hexen in Wasser sehr gering ist (vgl. Kapitel 8.3.10 und 9).

Durch die Variation der Rhodiumkonzentration bei konstanter Ligandenkonzentration wird das Verhältnis Rhodium zu Ligand verändert. Sowohl in der zweiphasigen Katalyse als auch in der homogenen Katalyse wird das Phosphin/Rhodium-Verhältnis als entscheidender Parameter zur Steuerung des *n/iso*-Verhältnisses beschrieben [COR-94b, HOR-89, WIL-70]. Danach bewirken hohe Phosphin/Rhodium-Verhältnisse eine Verschiebung zugunsten des linearen Produktes.

In dieser Versuchsserie wurde die Phosphinkonzentration und damit die Belegungsichte auf dem Trägermaterial konstant gehalten. Aus Abbildung 8.21 ist ersichtlich, daß die Veränderung des Phosphin/Rhodium-Verhältnisses keinen Einfluß auf das *n/iso*-Verhältnis hat. Auf die Ursache wird in Kapitel 8.4 näher eingegangen.

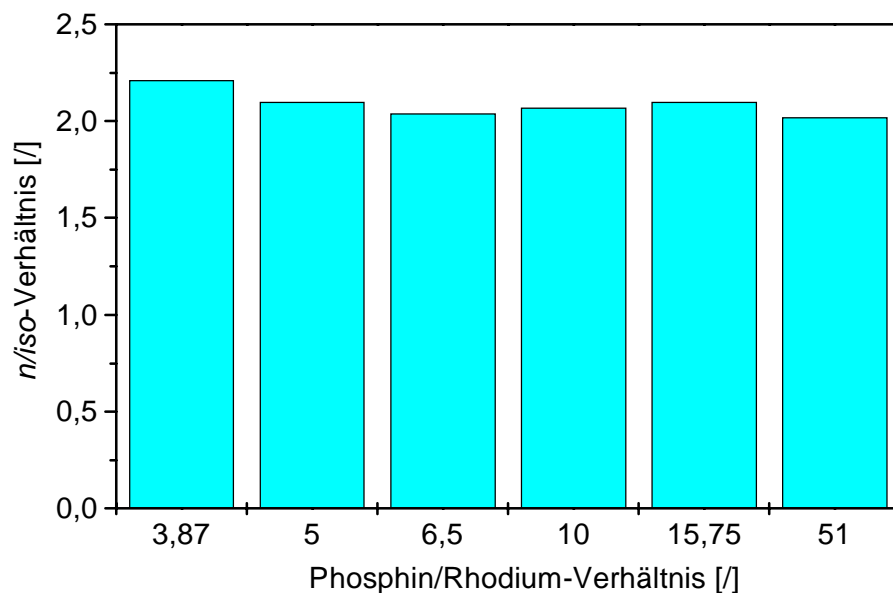


Abbildung 8.21: *n/iso*-Verhältnis als Funktion des Phosphin/Rhodium-Verhältnisses.

$c_{0, 1\text{-Hexen}} = 300 \text{ mmol/kg}$; $c_{\text{TPPTS}} = 10 \text{ mmol/kg}$; $p = 4 \text{ MPa}$; $\text{CO:H}_2 = 1:1$;
 $T = 110 \text{ }^\circ\text{C}$.

8.3.9 Ligandenkonzentration

Um den Einfluß der Ligandenbelegung insbesondere auf das n/iso -Verhältnis zu untersuchen, wurde die Rhodiumkonzentration konstant gehalten und die Konzentration des Liganden auf ein Phosphin/Rhodium-Verhältnis von ca. 100:1 erhöht. Abbildung 8.22 zeigt die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit und das n/iso -Verhältnis in Abhängigkeit von der Ligandenkonzentration.

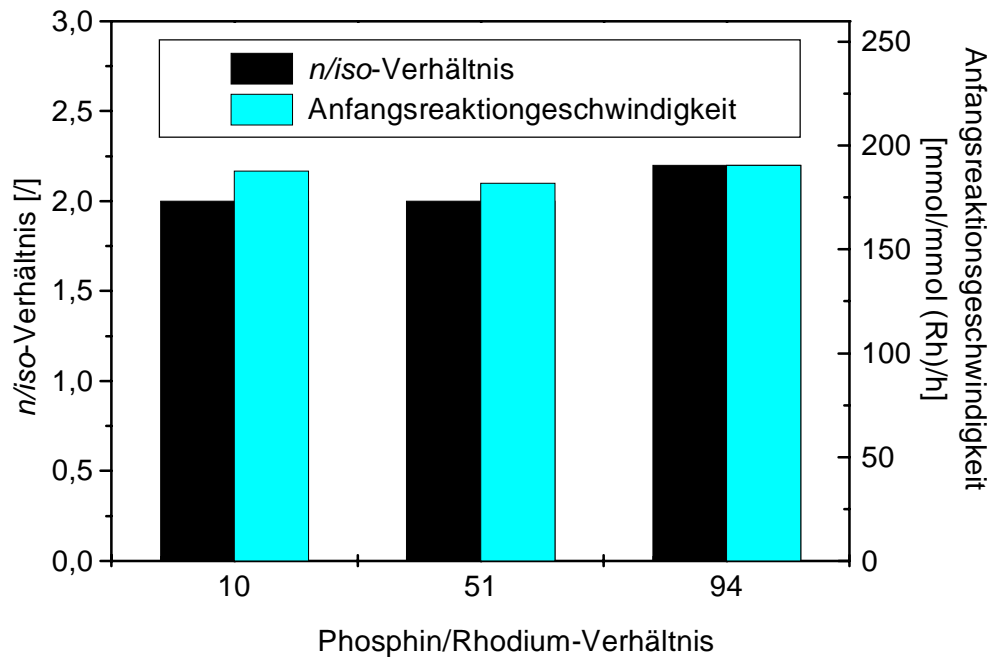


Abbildung 8.22: Anfangsreaktionsgeschwindigkeit und n/iso -Verhältnis als Funktion des Phosphin/Rhodium-Verhältnisses.

$c_{0, 1-Hexen} = 300 \text{ mmol/kg}$; $c_{Rhodium} = 1 \text{ mmol/kg}$; $p = 4 \text{ MPa}$; $CO:H_2 = 1:1$;
 $T = 110 \text{ °C}$.

Sowohl die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit als auch das n/iso -Verhältnis weisen kaum Unterschiede bei einer Veränderung des Phosphin/Rhodium-Verhältnisses auf. Demnach ist die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit bei den verwendeten Phosphin/Rhodium-Verhältnissen unabhängig von der Phosphinkonzentration, was in Kapitel 9 berücksichtigt wird. Der Einfluß auf das n/iso -Verhältnis wird in Kapitel 8.4 diskutiert.

8.3.10 Wasseranteil

Aus Vorversuchen wurde deutlich, daß der Wasseranteil im Reaktionsmedium entscheidenden Einfluß auf die Katalysatoraktivität hat. Wird dem chargenweise zugesetzten Lösemittel *n*-Heptan kein Wasser zugegeben, nimmt die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit in Folgeversuchen nach Durchschreiten eines Maximums schnell ab (Abbildung 8.23, Versuche 1 bis 6). Wenn der immobilisierte Katalysator im Reaktor unter Vakuum getrocknet wird, ist praktisch keine katalytische Aktivität erkennbar (Versuche 7 und 8). Durch Tränkung des Katalysators mit Wasser ist eine Reaktivierung des immobilisierten Katalysators möglich (Versuche 9 bis 11).

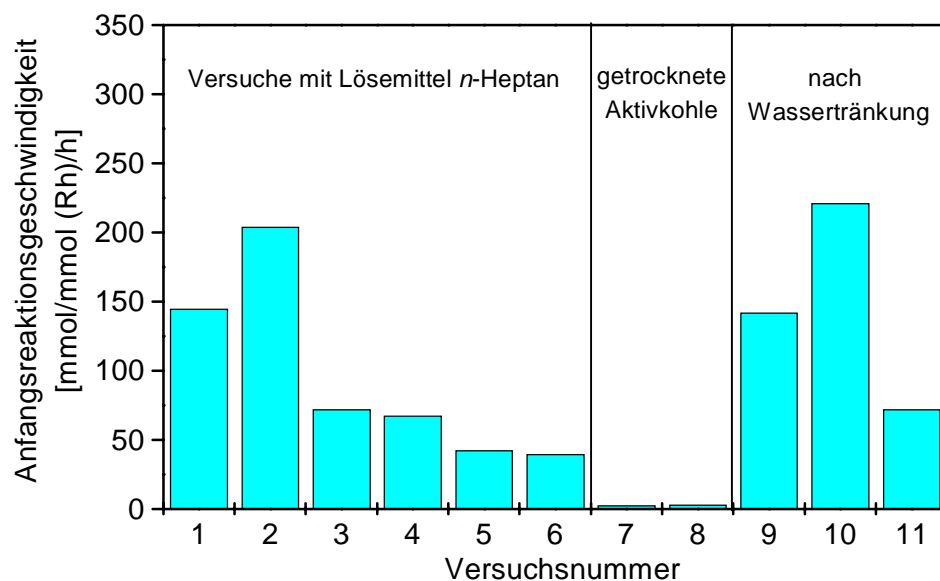


Abbildung 8.23: Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung ohne Wasserzusatz.

$C_{0, 1\text{-Hexen}} = 3000 \text{ mmol/kg}$; $C_{\text{Rhodium}} = 2 \text{ mmol/kg}$; $C_{\text{TPPTS}} = 20 \text{ mmol/kg}$;
 $p = 2 \text{ MPa}$; $\text{CO:H}_2 = 1:1$; $T = 110 \text{ }^\circ\text{C}$.

Um die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit zu optimieren, wurde eine Versuchsreihe unter Variation der zugesetzten Wassermenge durchgeführt. In Abbildung 8.24 ist die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung in Abhängigkeit vom Wasseranteil der Reaktionslösung dargestellt. Es zeigt sich, daß die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit bei einem Wasseranteil von 2 Vol-% den höchsten Wert erreicht.

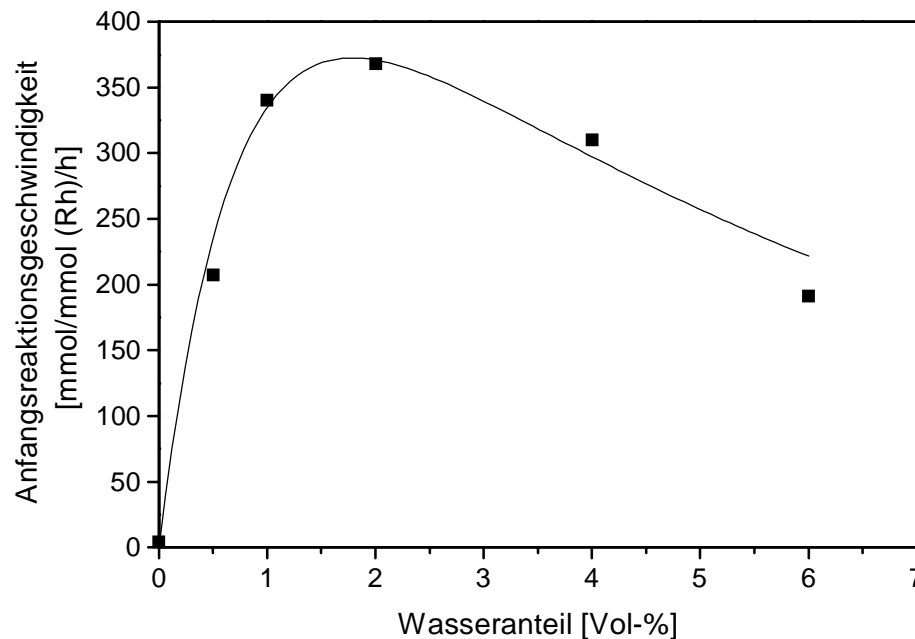


Abbildung 8.24: Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung als Funktion des Wasseranteils.

$c_{0, 1\text{-Hexen}} = 300 \text{ mmol/kg}$; $c_{\text{Rhodium}} = 1,5 \text{ mmol/kg}$; $c_{\text{TPPTS}} = 15 \text{ mmol/kg}$;
 $p = 4 \text{ MPa}$; $\text{CO:H}_2 = 1:1$; $T = 110 \text{ }^\circ\text{C}$.

Aus den Abbildungen geht hervor, daß der Zusatz von Wasser notwendig ist, um eine hohe Katalysatoraktivität zu erreichen. Ein Erklärungsansatz ist bei *Davis* zu finden. *Davis* untersuchte den Einfluß von Wasser auf die Aktivität von SAP-Katalysatoren in der Hydroformylierung von 1-Octen und fand eine ähnliche Abhängigkeit [DAV-98]. Nach *Davis* ist die geringe Katalysatoraktivität bei Reaktionen ohne Wasser auf die starke Adsorption des Katalysatorkomplexes an die Trägermaterialoberfläche zu erklären, die seine Beweglichkeit einschränkt. Bei mittleren Wasseranteilen nimmt die Beweglichkeit des Komplexes zu, was die Katalysatoraktivität erhöht. Bei hohen Wassergehalten konnte *Davis* kaum noch Umsätze beobachten. Als Ursache dafür gibt *Davis* die Verkleinerung der Phasengrenzfläche zwischen den wäßrigen und organischen Filmen an. Durch Erhöhung des Wasseranteils füllen sich die Poren des Trägermaterials, was gleichbedeutend mit einer Reduzierung der Phasengrenzfläche ist. *Davis'* Ergebnisse wurden von *Monflier* bestätigt [MON-95].

Für kleine und mittlere Wasseranteile scheint der Erklärungsansatz von *Davis* auf die hier gemessenen Ergebnisse plausibel und übertragbar. Die Anlagerung von Wassermolekülen an die hydrophilen Phosphin-Liganden erhöht zweifelsfrei deren Beweglichkeit und somit die Flexibilität des Komplexes in dynamischen Austauschprozessen am Metallzentrum. Der dramatische Aktivitätsverlust der SAP-Catalysts bei hohen Wasseranteilen, der dort im Bereich der Zweiphasenkatalyse liegt, konnte für das

hier untersuchte System zwar nicht beobachtet werden, aber eine ähnliche Tendenz ist erkennbar. Die geringere Katalysatoraktivität in diesem Bereich kann durch Transportprozesse erklärt werden. Mit zunehmendem Wasseranteil wächst die Zahl der an den Katalysator gebundenen Wassermoleküle. Dadurch entsteht eine Grenzschicht um den Metallkomplex, die von den Reaktionsteilnehmern überwunden werden muß. Mit zunehmender Grenzschichtdicke dominieren Stofftransportprozesse den Ablauf der Reaktion, so daß die Reaktionsgeschwindigkeit fällt.

8.3.11 Lösemittel

In der Flüssigphasenhydroformylierung hat die Wahl des Lösemittels großen Einfluß auf die Reaktion. Neben den Löslichkeiten der an der Reaktion beteiligten Komponenten spielt insbesondere die Stabilisierung des aktiven Katalysators durch das Lösemittel eine entscheidende Rolle. Das Lösemittel kann ebenso wie die Reaktionsteilnehmer reversibel an das Metallatom koordinieren und somit durch sterische und elektronische Effekte das katalytische Zentrum beeinflussen. Dadurch können Änderungen in der Aktivität des Katalysators und in der Produktverteilung auftreten. Ziel der durchgeführten Versuchsreihe war daher die Optimierung der Selektivität der Hydroformylierung, der Katalysatoraktivität und der Katalysatorstabilität durch Variation des Lösemittels.

Bei der Lösemittelauswahl sind Lösemittel berücksichtigt worden, die technisch zum Einsatz kommen, ökologisch möglichst wenig bedenklich sind und sich in ihren Eigenschaften, wie z. B. der Polarität, deutlich unterscheiden. Die Wahl fiel auf Toluol, Ethanol, Methanol, Aceton und Dichlormethan. Alle verwendeten Lösemittel wurden als Mischung mit 2 Vol.-% Wasser eingesetzt, um sie unter identischen Bedingungen mit *n*-Heptan zu vergleichen. In Abbildung 8.25 ist die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung in Abhängigkeit vom verwendeten Lösemittel dargestellt.

Interessant ist der große Unterschied der Reaktionsgeschwindigkeit in *n*-Heptan und Toluol. Die Kombination *n*-Heptan/Wasser zeigt die höchste Reaktionsgeschwindigkeit während Toluol nur zu einem Viertel dieses Wertes führt.

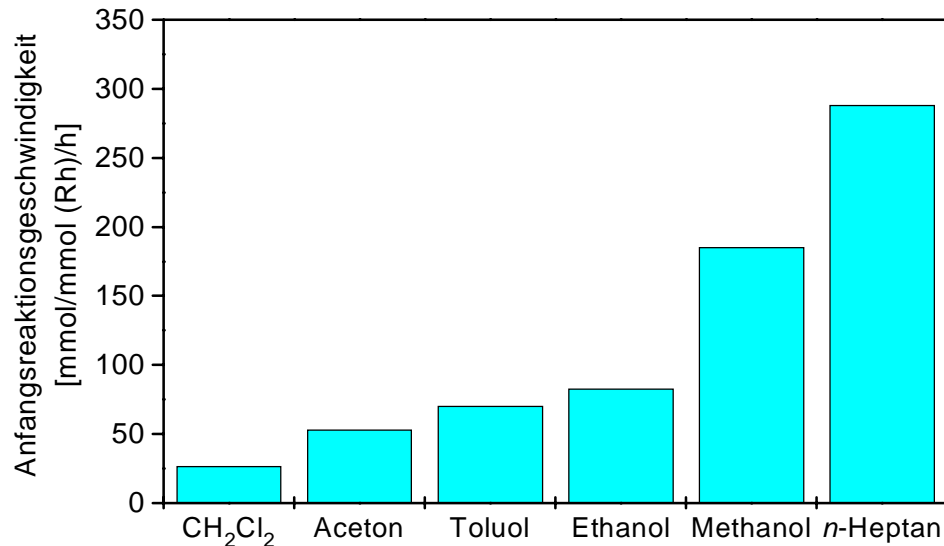


Abbildung 8.25: Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung in Abhängigkeit vom Lösemittel.

$C_{O, 1-Hexen} = 300 \text{ mmol/kg}$; $C_{Rhodium} = 1 \text{ mmol/kg}$; $C_{TPPTS} = 10 \text{ mmol/kg}$;
 $p = 4 \text{ MPa}$; $CO:H_2 = 1:1$; $T = 110 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Die beiden Alkohole Ethanol und Methanol weisen von den neu untersuchten Lösemitteln die höchsten Reaktionsgeschwindigkeiten auf. Bei der Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeiten wurden die aus den Aldehyden gebildeten Acetale als Folgeprodukte der Hydroformylierung mit berücksichtigt (vgl. Kapitel 8.1.1). Im Fall von Methanol stellen Dimethoxyacetale sogar die Hauptprodukte der Reaktion dar.

Auffällig ist die geringe Katalysatoraktivität, wenn Aceton als Lösemittel verwendet wird. Die angegebene Reaktionsgeschwindigkeit bezieht sich auf den ersten Versuch in Aceton. In zwei Wiederholungsversuchen fiel die Reaktionsgeschwindigkeit fast auf null ab. Durch eine anschließende Wassertränkung ließ sich der Katalysator wieder reaktivieren.

Dichlormethan zeigte von allen untersuchten Lösemitteln die niedrigste Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung. Auch hier waren in zwei Wiederholungsversuchen praktisch keine Umsätze mehr zu beobachten. Nach dem zweiten Wiederholungsversuch wurde eine Wassertränkung des immobilisierten Katalysators vorgenommen. Im anschließend durchgeführten Versuch war eine Reaktivierung des Katalysators erkennbar.

Die sehr unterschiedliche Katalysatoraktivität kann mit Hilfe der notwendigen Mobilisierung des Katalysators erklärt werden.

Wie in Kapitel 8.3.10 gezeigt wurde, ist die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung stark von der Stabilisierung und Mobilisierung des Katalysator-komplexes durch Wasser abhängig. Wenn die Mobilisierung nicht aufrecht erhalten werden kann, weil das notwendige Wasser vom Lösemittel herausgewaschen und der Katalysator nicht durch das Lösemittel mobilisiert wird, fällt die Reaktionsgeschwindigkeit. Für das Auswaschen des erforderlichen Wasserfilms ist die Mischbarkeit des Lösemittels mit Wasser maßgeblich. In Tabelle 8.5 ist die Löslichkeit von Wasser in den untersuchten Lösemitteln aufgeführt. Da in den durchgeführten Versuchen die Volumina von Wasser und Lösemittel konstant gehalten wurde, ist die Löslichkeit in mL/L angegeben.

Lösemittel	Löslichkeit von H ₂ O im Lösemittel bei T = 30 °C [mL/L]	Löslichkeit von H ₂ O im Lösemittel bei T = 110 °C [mL/L]
<i>n</i> -Heptan	0,12	1,56
Toluol	0,46	5,05
Dichlormethan	2,59	14,12
Aceton	unbegrenzt	unbegrenzt
Methanol	unbegrenzt	unbegrenzt
Ethanol	unbegrenzt	unbegrenzt

Tabelle 8.5: Löslichkeit von Wasser in den untersuchten Lösemitteln.

Die Werte für *n*-Heptan, Toluol und Dichlormethan bei T = 30 °C gelten für binäre Systeme und sind der Literatur entnommen [ENG-65, SÖR-79, TAR-32]. Das Verhalten binärer Systeme wird durch Zusatz von weiteren Komponenten stark beeinflusst. Unter Reaktionsbedingungen liegt in der flüssigen Phase ein Vielstoffgemisch vor, für das in der Literatur keine Daten vorhanden sind. Die angegebenen Werte der Löslichkeit bei der Reaktionstemperatur von 110 °C sind durch Extrapolation aus den literaturbekannten Daten für binäre Gemische gewonnen worden. Sie sollen nur die Tendenz der Löslichkeit von Wasser in den untersuchten Lösemitteln wiedergeben und nicht als absolute Werte verstanden werden.

Zunächst werden die Ergebnisse von *n*-Heptan, Toluol und Dichlormethan diskutiert, die nur begrenzt mit Wasser mischbar sind. Abbildung 8.26 zeigt den gegenläufigen Zusammenhang zwischen Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung und der Löslichkeit von Wasser in den drei Lösemitteln. Es wird deutlich, daß mit zunehmender Löslichkeit von Wasser im Lösemittel die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit fällt.

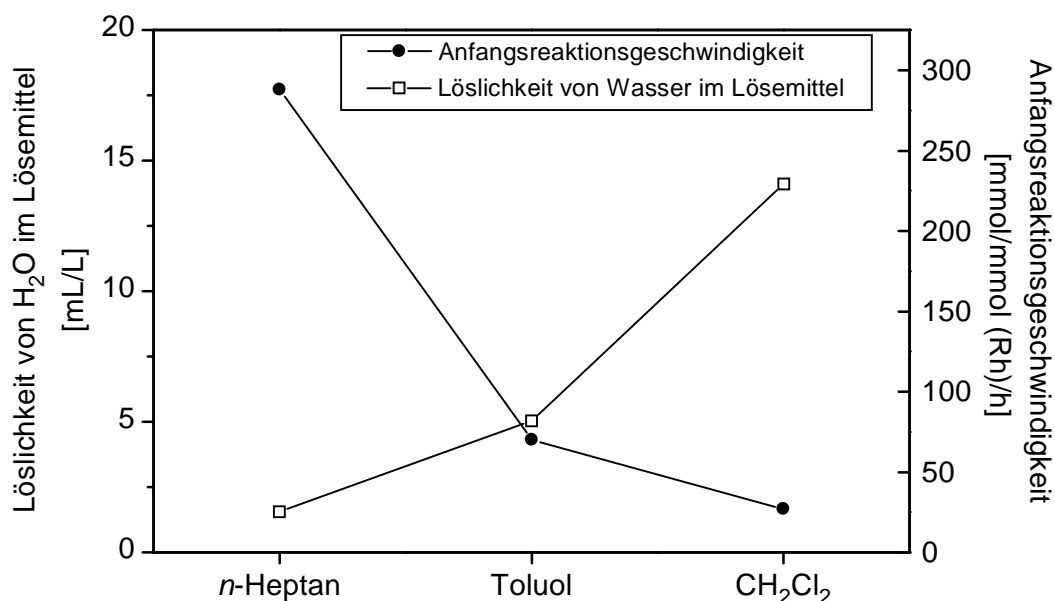


Abbildung 8.26: Löslichkeit von H₂O und Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung in n-Heptan, Toluol und Dichlormethan.

$c_{0, 1\text{-Hexen}} = 300 \text{ mmol/kg}$; $c_{\text{Rhodium}} = 1 \text{ mmol/kg}$; $c_{\text{TPPTS}} = 10 \text{ mmol/kg}$;
 $p = 4 \text{ MPa}$; $\text{CO:H}_2 = 1:1$; $T = 110 \text{ }^\circ\text{C}$.

Die sehr unterschiedliche Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung für Aceton, Ethanol und Methanol, die alle unbegrenzt mit Wasser mischbar sind, lässt sich ebenso durch die Katalysatorstabilisierung und -mobilisierung interpretieren. Es ist davon auszugehen, daß alle drei Lösemittel das an den aktiven Katalysatorkomplex gebundene Wasser weitgehend entfernen. Im Gegensatz zu Aceton sind die beiden Alkohole jedoch in der Lage, durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen den wasserlöslichen Katalysator zu stabilisieren bzw. zu mobilisieren, was deren höhere Katalysatoraktivität erklärt. Im Vergleich zu Ethanol ist die Mobilisierung durch das kürzerkettige Methanol noch ausgeprägter, was zu der höheren Anfangsreaktionsgeschwindigkeit führt.

Die Mobilisierung des Katalysatorkomplexes ist im Fall der beiden Alkohole mit einem erhöhten Leaching verbunden (vgl. Kapitel 7.2.3). Im Fall von Methanol ist das Leaching sehr groß und bereits an der intensiv gelben Färbung der Reaktionslösungen optisch zu erkennen.

Aus den Ergebnissen geht hervor, daß der Katalysatorkomplex allgemein durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert und mobilisiert wird, was bei der Lösemittelauswahl berücksichtigt werden muß. Die Mobilisierung darf jedoch nicht, wie bei den untersuchten Alkoholen beobachtet, zu einem Auswaschen des Katalysators führen, da dies die Wirtschaftlichkeit eines möglichen technischen Einsatzes entscheidend einschränkt. Die Frage nach der Wirtschaftlichkeit stellt sich insbesondere bei der Betrachtung der Reaktionsprodukte. Im Fall der beiden Alkohole fällt ein

wesentlicher Produktanteil auf Acetale und Halbacetale, die in einem weiteren Verfahrensschritt zu den gewünschten Aldehyden aufgearbeitet werden müssen. Die dadurch anfallenden zusätzlichen Kosten können die Wettbewerbstauglichkeit eines technischen Verfahrens wesentlich beeinträchtigen.

Im Hinblick auf eine technische Nutzung ist auch das *n/iso*-Verhältnis bedeutend. Dieses ist in Abbildung 8.27 in Abhängigkeit vom verwendeten Lösemittel dargestellt.

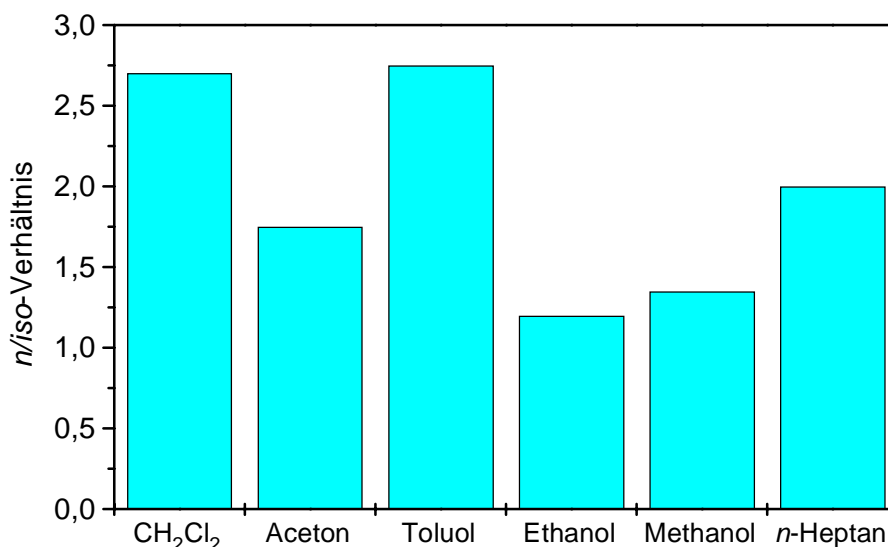


Abbildung 8.27: *n/iso*-Verhältnis in Abhängigkeit vom Lösemittel.

$c_{0, 1\text{-Hexen}} = 300 \text{ mmol/kg}$; $c_{\text{Rhodium}} = 1 \text{ mmol/kg}$; $c_{\text{TPPTS}} = 10 \text{ mmol/kg}$;
 $p = 4 \text{ MPa}$; $\text{CO:H}_2 = 1:1$; $T = 110 \text{ }^\circ\text{C}$.

Die *n/iso*-Verhältnisse liegen bei allen Lösemitteln in einer ähnlichen Größenordnung von ca. 2:1. Das aromatische Toluol weist das höchste *n/iso*-Verhältnis auf. Die niedrigsten *n/iso*-Verhältnisse werden für die beiden Alkohole beobachtet. Dieser Effekt wird auch für die Zweiphasenhydroformylierung von 1-Octen bei Zusatz von Ethanol beschrieben [HAN-94, HAN-95a]. Das *n/iso*-Verhältnis ist insgesamt nur sehr beschränkt durch die Wahl des Lösemittels zu beeinflussen. Für eine detailliertere Diskussion des *n/iso*-Verhältnisses sei auf Kapitel 8.4 verwiesen.

Ein interessantes Bild ergibt sich, wenn man die Selektivität der Reaktion bezüglich der Hydroformylierungsprodukte betrachtet (Abbildung 8.28), die nach Gleichung 8.3 berechnet wurde.

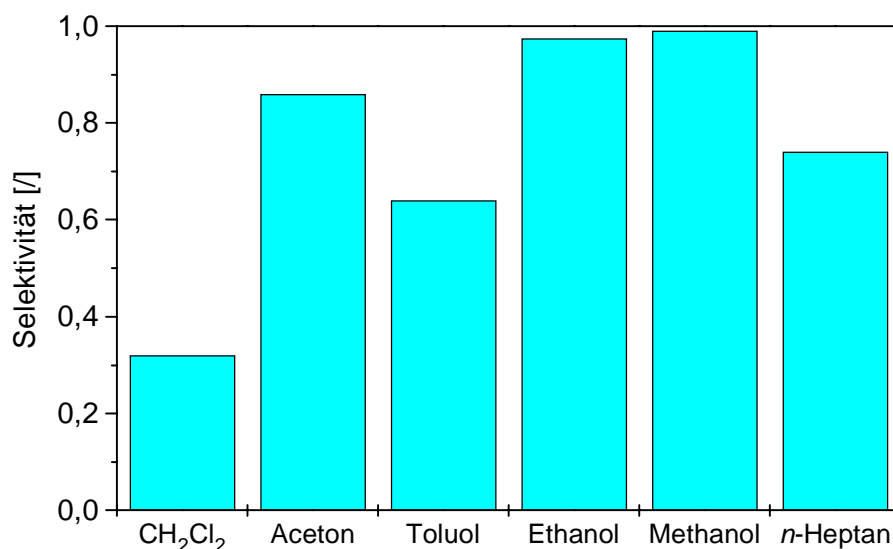


Abbildung 8.28: Selektivität bezüglich der Hydroformylierung in Abhängigkeit vom Lösungsmittel.

$c_{0, 1\text{-Hexen}} = 300 \text{ mmol/kg}$; $c_{\text{Rhodium}} = 1 \text{ mmol/kg}$; $c_{\text{TPPTS}} = 10 \text{ mmol/kg}$;
 $p = 4 \text{ MPa}$; $\text{CO:H}_2 = 1:1$; $T = 110 \text{ }^\circ\text{C}$.

Hier erweisen sich Ethanol und Methanol als sehr selektiv. Neben den Hydroformylierungs- und Folgeprodukten wie Acetalen werden praktisch keine weiteren Reaktionsprodukte gebildet.

n-Heptan liegt mit einer Selektivität von 0,74 im Mittelfeld der untersuchten Lösungsmittel. Die geringste Selektivität von 0,32 wird für Dichlormethan beobachtet, das somit abgesehen von der niedrigen Katalysatoraktivität auch aus diesem Grund nicht für einen möglichen technischen Einsatz in Frage kommt.

Bei allen untersuchten Lösungsmitteln tritt die gleiche Nebenreaktion auf, die als Isomerisierung von 1-Hexen zu den beiden Isomeren des 2-Hexens identifiziert werden konnte (vgl. Kapitel 8.1.1). Die in der Literatur beschriebene Hydrierung wurde nicht beobachtet.

Von den untersuchten Lösungsmitteln weist *n*-Heptan die höchste Anfangsreaktionsgeschwindigkeit auf und erscheint daher auch wegen der hohen Stabilität des Katalysators auf dem Trägermaterial für einen technischen Einsatz am vielversprechendsten. Andere Alkane, die sich ebenfalls wenig mit Wasser mischen, könnten möglicherweise ähnliche Eigenschaften aufweisen und somit eine Alternative darstellen.

Für einen technischen Einsatz ist auch die Produktaufarbeitung entscheidend. Im Fall einer destillativen Trennung der Reaktionslösung müssen die Energiekosten minimiert

werden, was bei der Lösemittelauswahl ebenso zu berücksichtigen ist. Ein hoher Siedepunkt des Lösemittels gegenüber den Reaktionsprodukten bedeutet unter Umständen einen Kostenvorteil, da für große Siedepunktsdifferenzen der Trennfaktor α steigt. Das bedeutet neben Ersparnissen bei den apparativen Kosten auch geringere Betriebskosten der Anlage, was langkettige Alkane als Lösemittel technisch interessant machen könnte.

Die Alternative ganz auf ein Lösemittel zu verzichten, stellt eine weitere Möglichkeit dar. Dabei muß jedoch beachtet werden, daß die Hydroformylierung eine stark exotherme Reaktion ist. Die Reaktionsenthalpie liegt durchschnittlich bei 118 kJ/mol pro Doppelbindung [FRO-96c]. Daher kommt in diesem Fall der Frage der Temperaturführung bzw. der Wärmeabfuhr besondere Bedeutung zu.

8.4 Untersuchung des *n/iso*-Verhältnisses

In den vorherigen Kapiteln wurden verschiedene Reaktionsparameter wie das H_2/CO -Verhältnis, das Lösemittel oder das Phosphin/Rhodium-Verhältnis variiert und der Einfluß auf das *n/iso*-Verhältnis untersucht. Das *n/iso*-Verhältnis ist definiert als Verhältnis von linearem Aldehyd zur Summe der verzweigten Aldehyde.

Zusammengefaßt kann festgestellt werden, daß für das neu entwickelte Katalysatorsystem keiner der untersuchten Reaktionsparameter einen signifikanten Einfluß auf das *n/iso*-Verhältnis hat. Besonders überraschend ist dies im Fall der Variation des Phosphin/Rhodium-Verhältnisses. Im Gegensatz zur bekannten Literatur führen hohe Phosphin/Rhodium-Verhältnisse von bis zu 100:1 nicht zur vermehrten Bildung des linearen Oxoproduktes. Die beobachteten *n/iso*-Verhältnisse liegen in der Größenordnung von 2:1, was mit anderen immobilisierten Systemen wie z. B. denen von Woo vergleichbar ist [WOO-94]. Damit sind sie weit von den in der Literatur für die Flüssigphasenhydroformylierung beschriebenen Verhältnissen von bis zu 99:1 entfernt [HER-93]. Für diesen deutlichen Unterschied können zum einen der Katalysatorkomplex und zum anderen die Isomerisierung von 1-Hexen zu *cis*- und *trans*-2-Hexen verantwortlich gemacht werden, die im folgenden diskutiert werden.

Hohe *n/iso*-Verhältnisse zugunsten des linearen Oxoproduktes werden in der Literatur auf zwei Wegen erzielt, die beide das gleiche Ziel verfolgen: Das Gleichgewicht zwischen Monocarbonyl-Diphosphin- und Dicarbonyl-Monophosphin-Komplex soll auf die Seite des Diphosphino-Komplexes verschoben werden (vgl. Kapitel 2.3). Durch die Anordnung voluminöser Phosphinliganden ist das Zentralatom für sterisch anspruchsvolle Reaktionen schwer zugänglich, so daß vermehrt lineare Produkte

gebildet werden, da für deren Herstellung weniger Raumbedarf erforderlich ist,. Erreicht wird dies entweder durch große Überschüsse des Liganden zum Zentralatom, die in der technischen Anwendung bei bis zu 1000:1 liegen oder durch den Einsatz zweizähliger Diphosphinliganden [COR-94a, HAN-97, HER-93, HOR-89, WIL-70].

Die mit dem hier untersuchten immobilisierten Katalysator gefundenen *n/iso*-Verhältnisse deuten darauf hin, daß im vorliegenden System die Dicarbonyl-Monophosphino-Spezies der vorherrschende Katalysatorkomplex ist. Dies ist durch das Modell der Säureadsorption nach *Boehm* und *Voll* zu erklären. Danach werden basische Oberflächenoxide protoniert und die auf die Aktivkohle übertragenen Ladung über Graphensysteme weiträumig delokalisiert (vgl. Kapitel 4). Darüber hinaus ist die Dichte an basischen Oberflächenoxiden auf der hochtemperatur-behandelten Aktivkohle bezogen auf die zur Verfügung stehende Oberfläche relativ klein. Dies wurde u. a. durch Arbeiten von *Boehm* und *Both* festgestellt [BOE-66, BOT-95]. Beide Effekte führen dazu, daß die Dichte an positiven Ladungszentren auf der Aktivkohle verhältnismäßig niedrig ist. Da die Immobilisierung des anionischen Liganden eben an diesen positiven Ladungszentren erfolgt, führt diese Situation zu einer eher weiträumigen Verteilung des Phosphins auf dem Trägermaterial. Das bedeutet, daß aufgrund der räumlichen Abstände zwei benachbarte TPPTS-Liganden zu weit voneinander entfernt sind, um gleichzeitig an ein Rhodiumzentrum zu koordinieren. Somit herrscht im Fall des immobilisierten Katalysators die in Abbildung 8.29 links dargestellte Situation vor, wonach der katalytisch aktive Komplex der Dicarbonyl-Monophosphin-Komplex ist.

Diese Erklärung wird durch die Ergebnisse aus Kapitel 8.3.4 gestützt. Dort konnte festgestellt werden, daß der CO-Partialdruck keinen Einfluß auf das *n/iso*-Verhältnis hat. Da jeweils nur ein Phosphinligand an das Rhodiumzentrum binden kann, wird unter Reaktionsbedingungen bereits der CO-reiche Dicarbonyl-Monophosphin-Komplex gebildet. Durch Variation des CO-Partialdruckes kann deshalb kein weiterer Einfluß auf das *n/iso*-Verhältnis beobachtet werden (vgl. Abbildung 2.9, S. 16).

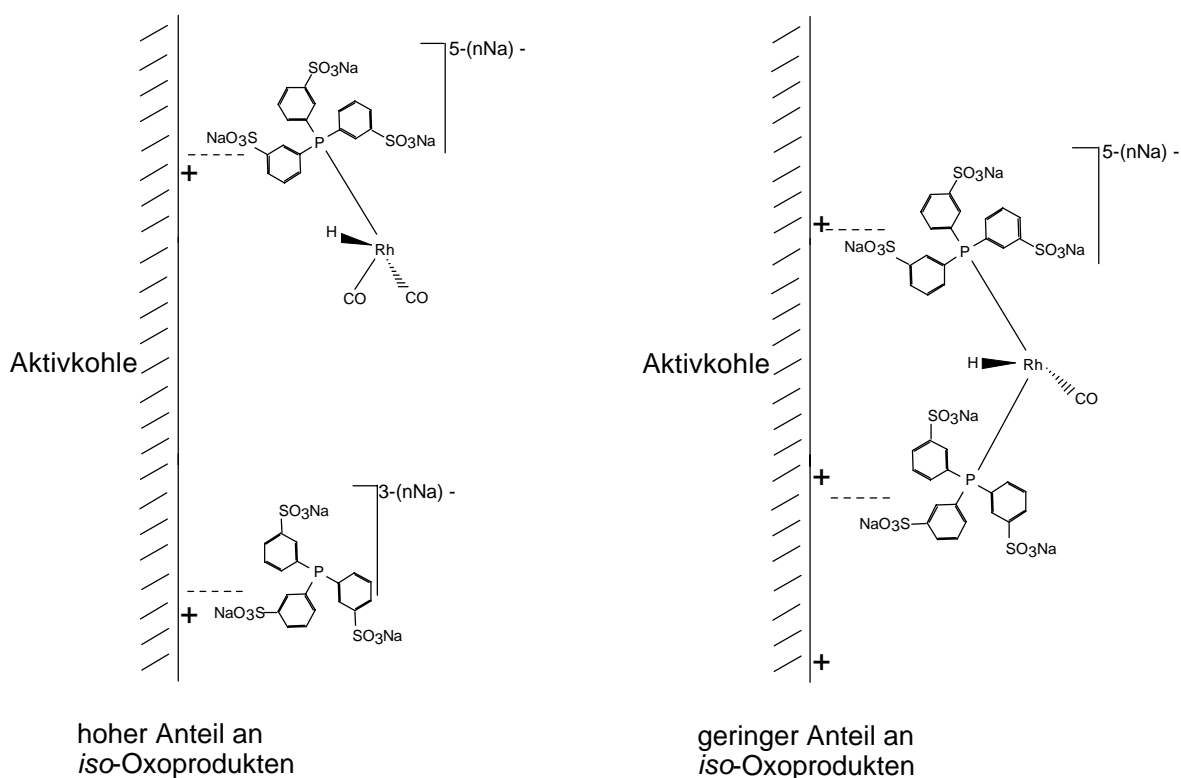


Abbildung 8.29: Katalysatoradsorption auf Aktivkohle.

Eine Verschiebung des *n/iso*-Verhältnisses zugunsten des linearen Produktes könnte durch den Einsatz anionischer, zweizähliger Diphosphinliganden möglich sein. Dies soll in Verbindung mit der Synthese anionischer Liganden in weiteren Arbeiten untersucht werden.

Ein anderer, wesentlicher Einfluß auf das *n/iso*-Verhältnis wird durch die Parallelreaktion, die Isomerisierung zu *cis*- und *trans*-2-Hexen, ausgeübt. Aus beiden Isomeren werden ausschließlich verzweigte Oxoprodukte, 2-Methylhexanal und 2-Ethylpentanal, gebildet. Die Isomerisierungsreaktion führt dazu, daß das *n/iso*-Verhältnis über den Versuchszeitraum nicht konstant ist, sondern mit steigender Reaktionszeit zu den verzweigten Produkten verschoben wird (Abbildung 8.30).

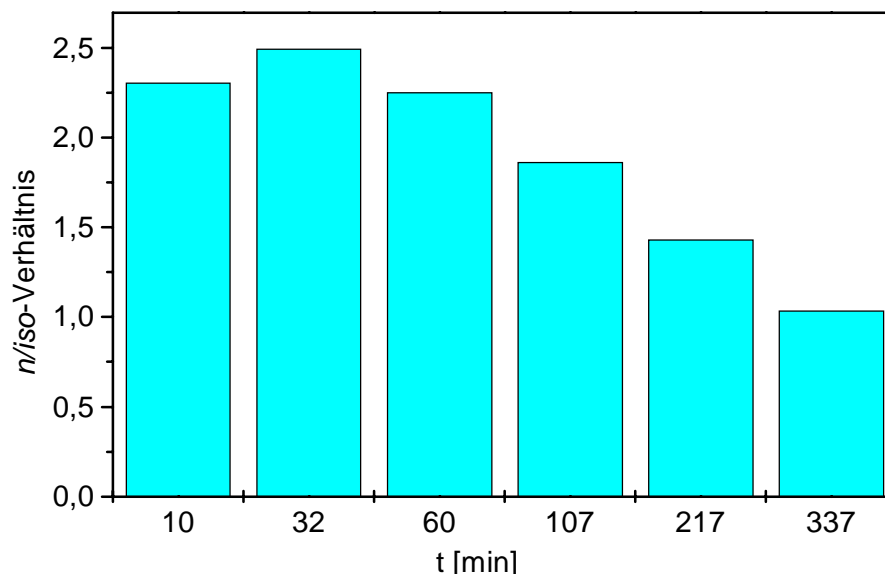


Abbildung 8.30: *n/iso-Verhältnis über den Reaktionszeitraum.*

$C_{0, 1\text{-Hexen}} = 300 \text{ mmol/kg}$; $C_{\text{Rhodium}} = 1 \text{ mmol/kg}$; $C_{\text{TPPTS}} = 10 \text{ mmol/kg}$;
 $p = 4 \text{ MPa}$; $\text{CO:H}_2 = 1:1$; $T = 110 \text{ }^\circ\text{C}$.

In dem in Abbildung 8.30 aufgeführten Versuch ist 1-Hexen nach 60 min vollständig verbraucht, so daß ab diesem Zeitpunkt kein weiteres *n*-Heptanal gebildet wird. Die sich anschließende Folgereaktion, die Bildung von Aldolen, führt dazu, daß die *n*-Heptanal-konzentration nach einer Stunde ein Maximum durchläuft. In Verbindung mit der Bildung von verzweigten Aldehyden aus der Hydroformylierung von 2-Hexen fällt das *n/iso*-Verhältnis mit zunehmender Reaktionszeit.

Im Vorgriff auf Kapitel 8.5.2 sei an dieser Stelle erwähnt, daß Olefine mit innenliegenden Doppelbindungen an dem immobilisierten Katalysator deutlich langsamer zu Aldehyden umgesetzt werden als endständige Alkene. Dies ist wichtig im Hinblick auf die Beeinflussung des *n/iso*-Verhältnisses.

Denkbar ist zum Beispiel eine Kombination verschiedener Katalysatoren. *Beller* setzte Rhodium-Phosphinchelatkomplexe zusammen mit Rutheniumcarbonylkomplexen ein [BEL-99]. Letztere sind unter den Reaktionsbedingungen sehr aktive Isomerisierungskatalysatoren, die ein schnelles Gleichgewicht von Olefinen mit innenliegenden und endständigen Doppelbindungen erzeugen. Wenn die Isomerisierung schneller als die Hydroformylierungsreaktionen ist und insbesondere Olefine mit innenliegenden Doppelbindungen langsam zu Oxoprodukten umgesetzt werden, können auf diesem Wege hohe *n/iso*-Verhältnisse erzielt werden (Abbildung 8.31).

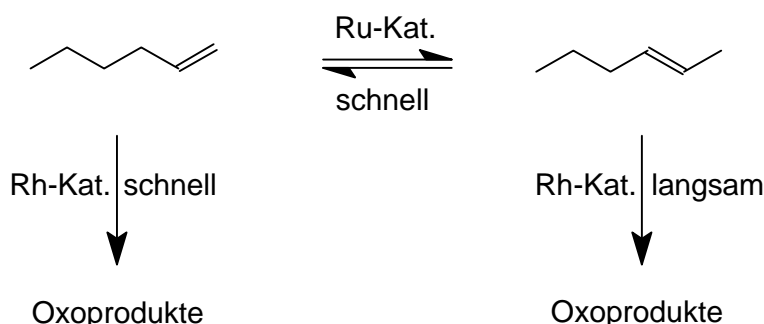


Abbildung 8.31: Verwendung von Rutheniumkatalysatoren zur Optimierung der Hydroformylierung.

Durch den Einsatz von Rutheniumkatalysatoren wird ein schnelles Gleichgewicht zwischen 1-Hexen und 2-Hexen erzeugt. Da die Hydroformylierung von 1-Hexen im Vergleich zu 2-Hexen deutlich schneller abläuft, könnte dies zu einer Verbesserung des *n/iso*-Verhältnisses und der Raum-Zeit-Ausbeute an Oxoprodukten genutzt werden. 1-Hexen wird an dem immobilisierten Katalysator hydroformyliert und somit dem Isomerisierungsgleichgewicht entzogen. Durch die schnelle Isomerisierungsreaktion wird das verbrauchte 1-Hexen schnell nachgeliefert, wodurch die 1-Hexenkonzentration relativ hoch gehalten werden kann. Das führt insgesamt zu einer Verbesserung der Raum-Zeit-Ausbeute an Oxoprodukten, weil 1-Hexen schneller umgesetzt wird als 2-Hexen. Durch die Verwendung von sterisch anspruchsvollen Chelatliganden könnte dieser Effekt noch verstärkt werden, weil diese praktisch keine Hydroformylierung von Olefinen mit innenliegenden Doppelbindungen zeigen. Durch Kombination der Rhodium- und Rutheniumkatalysatoren ist auch der direkte Einsatz von 2-Olefinen denkbar. Die schnelle Isomerisierung zu endständigen Olefinen sollte auch bei diesen Edukten zu zufriedenstellenden Raum-Zeit-Ausbeuten führen.

Das mit dem immobilisierten Katalysator erreichbare *n/iso*-Verhältnis liegt in der Größenordnung von 2:1, was in der Herstellung von mittelkettigen Alkoholen für PVC-Weichmacher interessant ist.

Im Bereich der Detergentien stellen lineare Alkohole die bevorzugten Zielprodukte dar. Zur Erzeugung der hierfür notwendigen hohen *n/iso*-Verhältnisse ist der Einsatz Chelatliganden denkbar. Erste Versuche auf diesem Gebiet werden durchgeführt.

8.5 Variation des Edukts

8.5.1 Zielsetzung der Untersuchungen

1-Hexen diene in den bisher vorgestellten Ergebnissen als Modellsubstanz. In den folgenden Versuchsreihen wurde untersucht, ob das entwickelte Katalysatorsystem auch geeignet ist, langkettige Olefine zu den entsprechenden Aldehyden umzusetzen. Neben den beiden α -Olefinen 1-Decen und 1-Tetradecen wurden auch Olefine mit schwerer zugänglichen Doppelbindungen in der Hydroformylierung eingesetzt. Die Wahl fiel auf 2-Hexen und 2,3-Dimethyl-2-buten.

Neben der Produktverteilung stand insbesondere die Temperaturabhängigkeit der Hydroformylierung im Zentrum des Interesses.

8.5.2 2-Hexen

In der Hydroformylierung von 1-Hexen tritt die Isomerisierung zu *cis*- und *trans*-2-Hexen als Nebenreaktion auf (vgl. Kapitel 8.1.1 und 8.4). Um die Kenntnisse über das gesamte Reaktionssystem zu erweitern, wurde in einer Versuchsreihe *trans*-2-Hexen als Edukt eingesetzt. Ziel dieser Experimente war u. a., die Gleichgewichtsreaktion zwischen 1- und 2-Hexen näher zu untersuchen und gleichzeitig die Bildung der Oxoprodukte zu verfolgen.

Abbildung 8.32 zeigt die Konzentrationsverläufe von Edukten und Produkten über die Reaktionszeit.

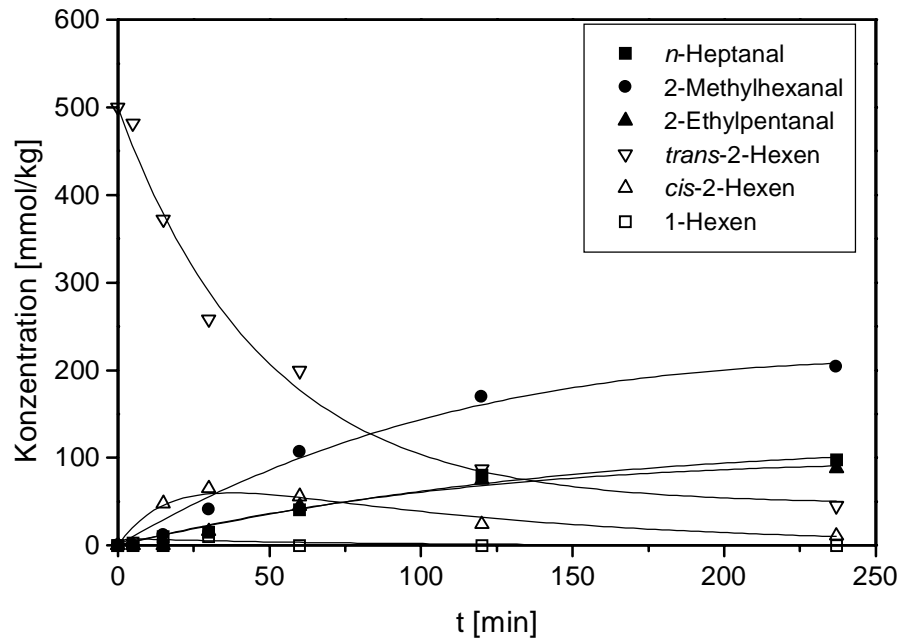


Abbildung 8.32: Konzentrationsverläufe der Hydroformylierung von *trans*-2-Hexen.

$C_{0, \text{trans-2-Hexen}} = 500 \text{ mmol/kg}$; $C_{\text{Rhodium}} = 1 \text{ mmol/kg}$; $C_{\text{TPPTS}} = 10 \text{ mmol/kg}$;
 $p = 6 \text{ MPa}$; $\text{CO:H}_2 = 1:1$; $T = 110 \text{ }^\circ\text{C}$.

Das Hauptprodukt der Reaktion ist 2-Methylhexanal. Die Nebenprodukte *n*-Heptanal und 2-Ethylpentanal weisen einen fast identischen Konzentrationsverlauf auf, der ca. bei der Hälfte des Wertes von 2-Methylhexanal liegt. Die Isomerisierung von *trans*-2-Hexen zu dessen *cis*-Isomer ist deutlich erkennbar. *cis*-2-Hexen zeigt den typischen Konzentrationsverlauf eines Zwischenproduktes und erreicht die Maximalkonzentration nach ca. 30 min. Darüber hinaus wird 1-Hexen gebildet, das jedoch schnell hydroformyliert wird, so daß dessen Konzentration im Reaktionsmedium gering bleibt.

Durch diese Versuchsreihe konnte das Gesamtreaktionsschema bestätigt werden (vgl. Kapitel 9.3).

Die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung ist als Funktion der Ausgangskonzentration in Abbildung 8.33 dargestellt. Wie schon bei den Ergebnissen der Oxosynthese mit 1-Hexen sind alle Oxoprodukte zusammengefaßt berücksichtigt worden. Aus der Auftragung geht hervor, daß zwischen der beobachteten Anfangsreaktionsgeschwindigkeit und der Ausgangskonzentration ein linearer Zusammenhang besteht.

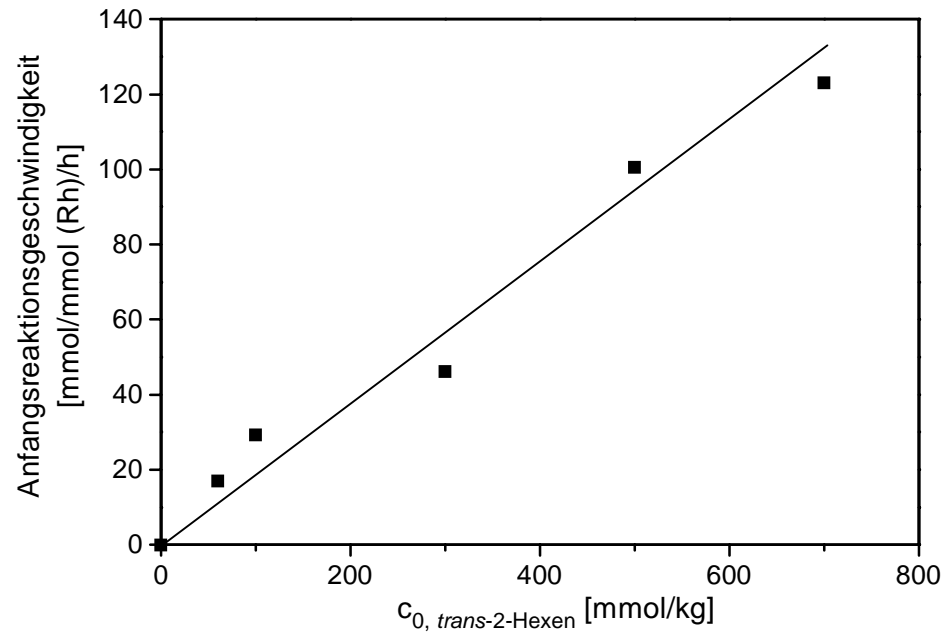


Abbildung 8.33: Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung als Funktion der *trans*-2-Hexen-Anfangskonzentration.

$c_{\text{Rhodium}} = 1 \text{ mmol/kg}$; $c_{\text{TPPTS}} = 10 \text{ mmol/kg}$; $p = 6 \text{ MPa}$; $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$;
 $T = 110 \text{ }^\circ\text{C}$.

Anders als im Fall der Hydroformylierung von 1-Hexen ist im Bereich geringer Eduktkonzentrationen keine Steigerung der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit festzustellen.

8.5.3 1-Decen

In Abbildung 8.34 ist die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung von 1-Decen dargestellt. Über den gesamten untersuchten Temperaturbereich steigt die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur.

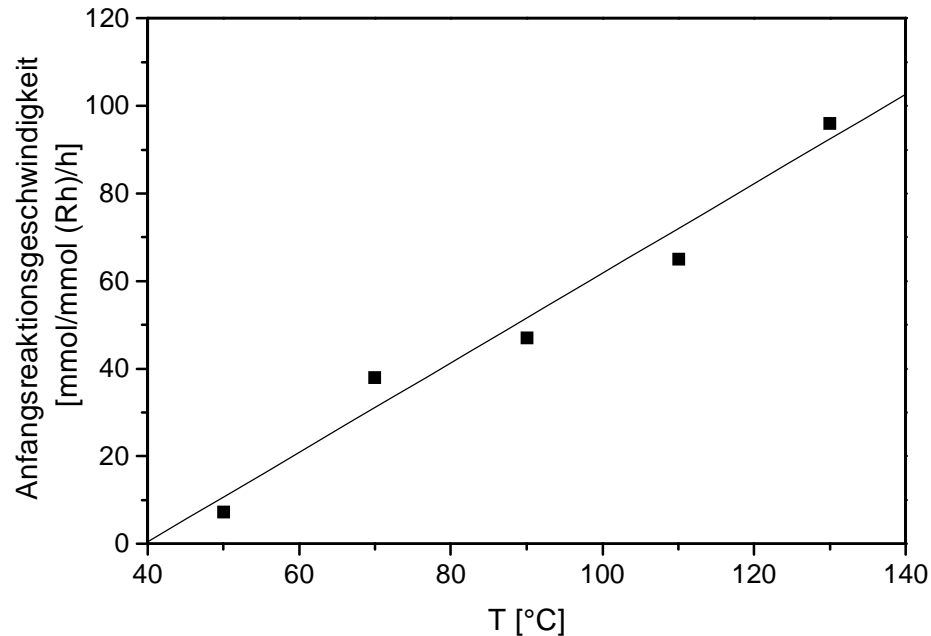


Abbildung 8.34: Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung von 1-Decen als Funktion der Temperatur.

$c_{0, 1\text{-Decen}} = 300 \text{ mmol/kg}$; $c_{\text{Rhodium}} = 1 \text{ mmol/kg}$; $c_{\text{TPPTS}} = 10 \text{ mmol/kg}$;
 $p = 4 \text{ MPa}$; $\text{CO:H}_2 = 1:1$.

Zusätzlich zur Hydroformylierung wurde wie schon bei den Versuchen mit 1-Hexen die Isomerisierung zu 2-Decen als wesentliche Nebenreaktion festgestellt. Deren Temperaturabhängigkeit ist in Abbildung 8.35 dargestellt.

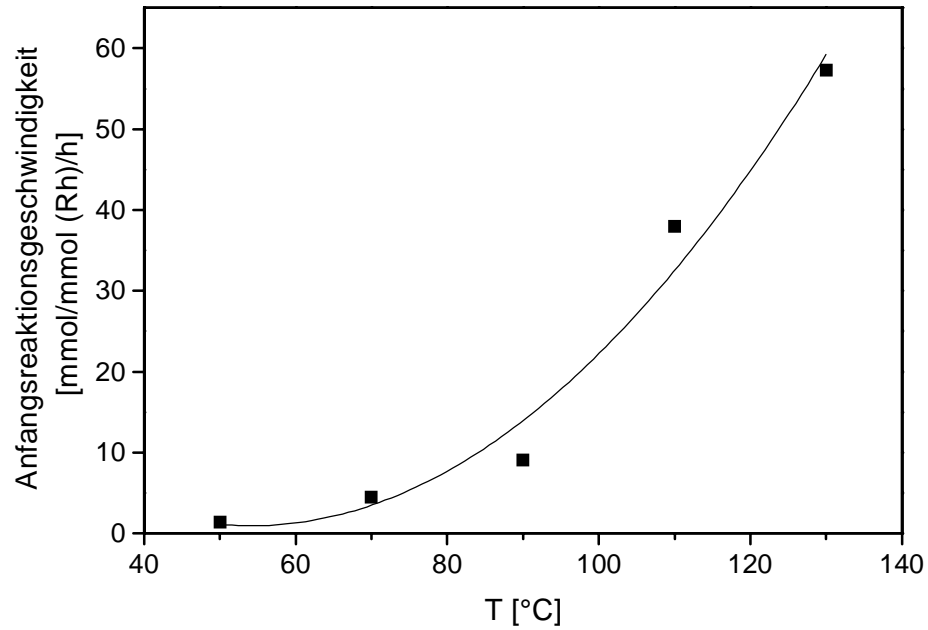


Abbildung 8.35: Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Isomerisierung von 1-Decen zu 2-Decen als Funktion der Temperatur.

$c_{0, 1\text{-Decen}} = 300 \text{ mmol/kg}$; $c_{\text{Rhodium}} = 1 \text{ mmol/kg}$; $c_{\text{TPPTS}} = 10 \text{ mmol/kg}$;
 $p = 4 \text{ MPa}$; $\text{CO:H}_2 = 1:1$.

Die Isomerisierung zu *cis*- und *trans*-2-Decen weist einen überproportionalen Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur auf.

Das beobachtete *n/iso*-Verhältnis lag bei allen Versuchen konstant bei ca. 1,9:1 und ist damit nahezu identisch mit den Untersuchungen zu 1-Hexen.

8.5.4 1-Tetradecen

Abbildung 8.36 zeigt die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung von 1-Tetradecen in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur. Über den gesamten untersuchten Temperaturbereich steigt die Reaktionsgeschwindigkeit linear an.

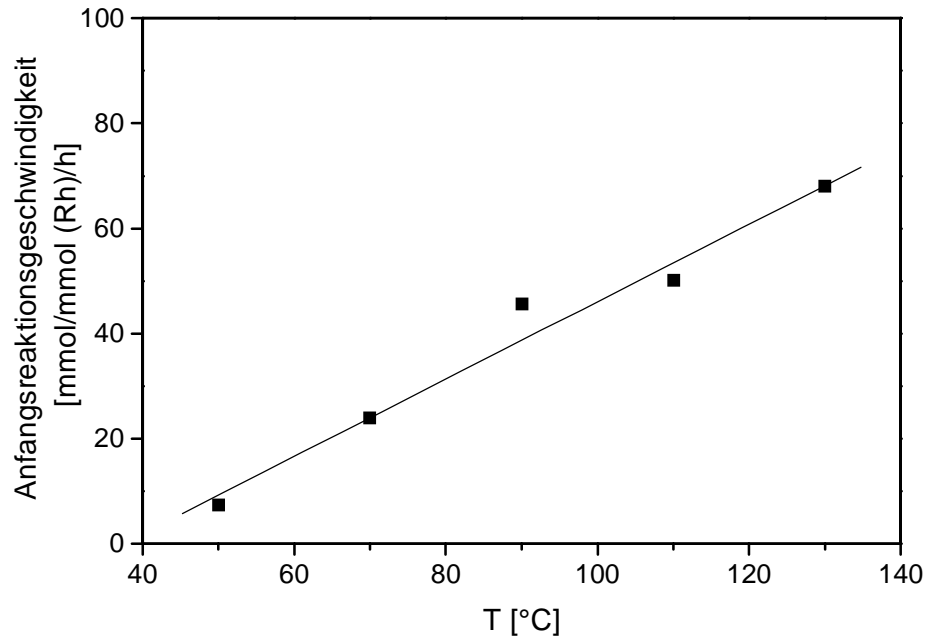


Abbildung 8.36: Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung von 1-Tetradecen als Funktion der Temperatur.

$c_{0, 1\text{-Tetradecen}} = 300 \text{ mmol/kg}$; $c_{\text{Rhodium}} = 1 \text{ mmol/kg}$; $c_{\text{TPPTS}} = 10 \text{ mmol/kg}$;
 $p = 4 \text{ MPa}$; $\text{CO:H}_2 = 1:1$.

Auch bei der Hydroformylierung von 1-Tetradecen tritt als Nebenreaktion die Isomerisierung auf. Darüber hinaus wurden keine weiteren Parallelreaktionen festgestellt. Die Temperaturabhängigkeit der Isomerisierung ist in Abbildung 8.37 gezeigt.

Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt exponentiell mit der Reaktionstemperatur zu. Das *n/iso*-Verhältnis der gebildeten Aldehyde liegt im untersuchten Temperaturbereich bei ca. 1,9:1.

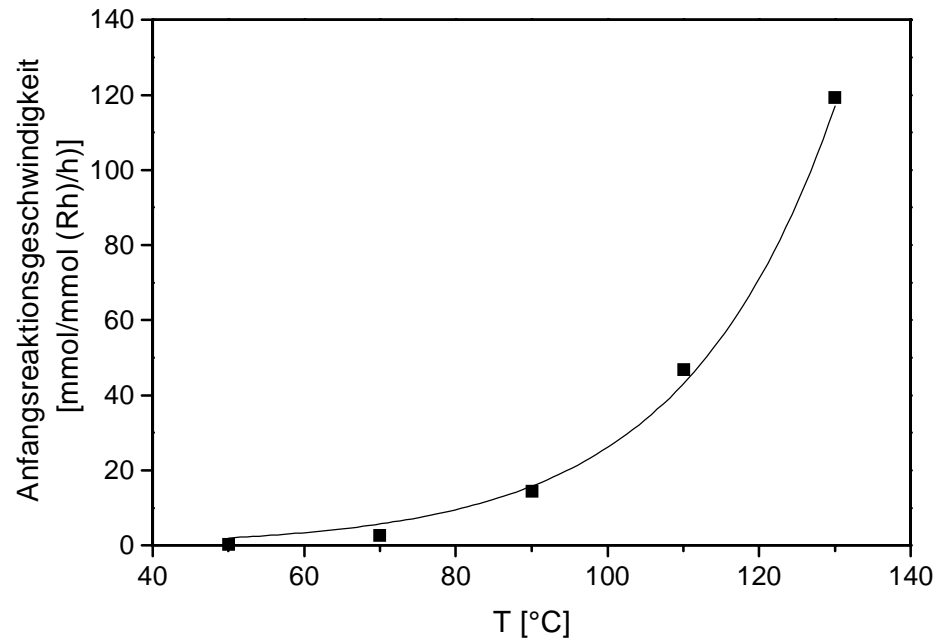


Abbildung 8.37: Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Isomerisierung von 1-Tetradecen zu 2-Tetradecen als Funktion der Temperatur.

$c_{0, 1\text{-Tetradecen}} = 300 \text{ mmol/kg}$; $c_{\text{Rhodium}} = 1 \text{ mmol/kg}$; $c_{\text{TPPTS}} = 10 \text{ mmol/kg}$;
 $p = 4 \text{ MPa}$; $\text{CO:H}_2 = 1:1$.

8.5.5 2,3-Dimethyl-2-buten

Der Einfluß der Reaktionstemperatur auf die Umsetzung von 2,3-Dimethyl-2-buten wurde im Bereich zwischen 90 und 150 °C untersucht. Unterhalb von 90 °C wurden im Gegensatz zu den α -Olefinen keine Umsätze festgestellt. In Abbildung 8.38 ist die Abhängigkeit der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung von der Reaktionstemperatur dargestellt. Die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit steigt überproportional mit der Temperatur an.

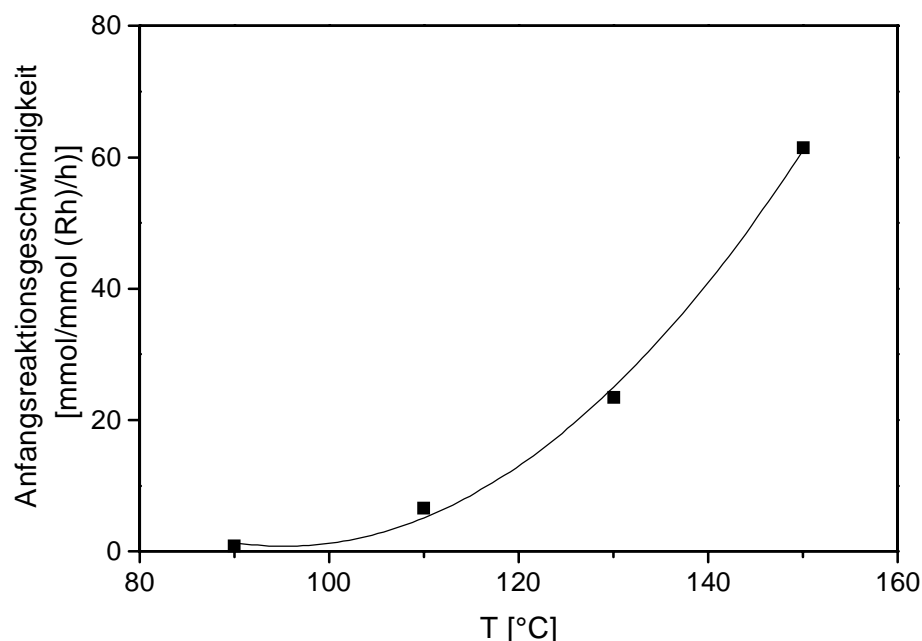


Abbildung 8.38: Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung von 2,3-Dimethyl-2-buten als Funktion der Temperatur.

$c_{0, 2,3\text{-Dimethyl-2-buten}} = 300 \text{ mmol/kg}$; $c_{\text{Rhodium}} = 1 \text{ mmol/kg}$;

$c_{\text{TPPTS}} = 10 \text{ mmol/kg}$; $p = 4 \text{ MPa}$; $\text{CO:H}_2 = 1:1$.

Die Umsetzung von 2,3-Dimethyl-2-buten am immobilisierten Rhodiumkatalysator erfolgt selektiv zu 3,4-Dimethylpentanal und nicht zum zu erwartenden 2,2,3-Trimethylbutanal. Der *Keulemans'schen Regel* entsprechend, nach der in der Hydroformylierung die Addition der Formylgruppe unter Ausbildung eines quartären Kohlenstoffatoms sehr unwahrscheinlich ist, wird zunächst die Isomerisierung von 2,3-Dimethyl-2-buten zum endständigen α -Olefin 2,3-Dimethyl-1-buten beobachtet [FRO-96e, KEU-48]. Dieses wird anschließend hydroformyliert, wobei die Formylgruppe ausschließlich an das endständige Kohlenstoffatom addiert wird (Abbildung 8.39).

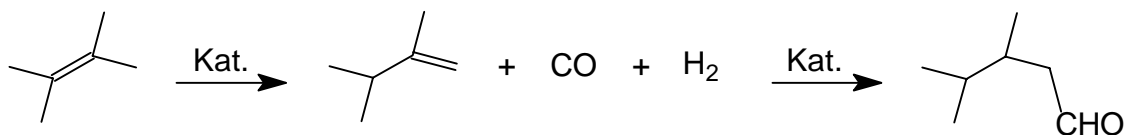


Abbildung 8.39: Hydroformylierung von 2,3-Dimethyl-2-buten.

Darüber hinaus konnten keine Nebenreaktionen wie Hydrierungen oder Dimerisierungen festgestellt werden.

8.5.6 Vergleich der Olefine

Abbildung 8.40 zeigt einen Vergleich der Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten der Hydroformylierung der untersuchten Olefine. Die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit fällt zum einen mit zunehmender Kettenlänge der α -Olefine und zum anderen mit dem Verzweigungsgrad der Edukte.

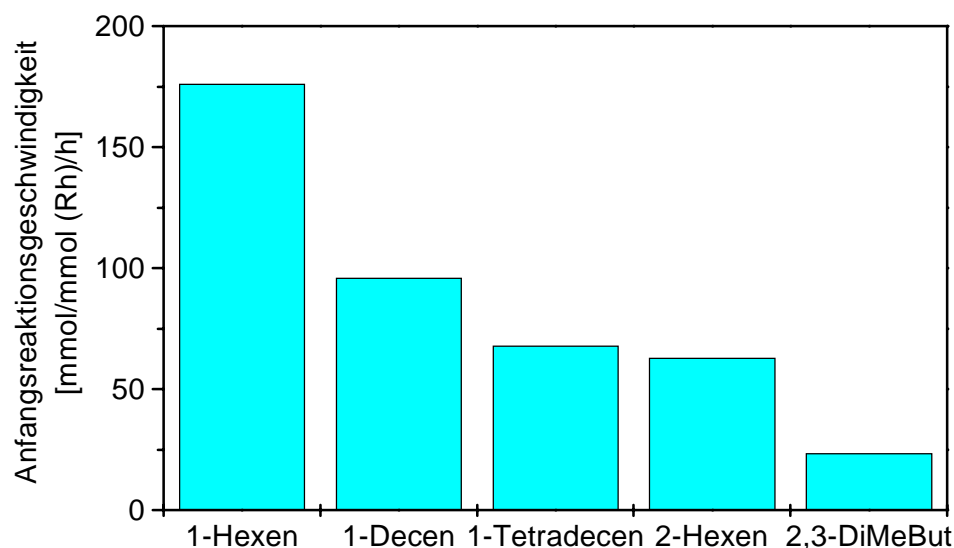


Abbildung 8.40: Vergleich der Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten der Hydroformylierung der untersuchten Olefine.

$c_{0, \text{Olefin}} = 300 \text{ mmol/kg}$; $c_{\text{Rhodium}} = 1 \text{ mmol/kg}$; $c_{\text{TPPTS}} = 10 \text{ mmol/kg}$;
 $p = 4 \text{ MPa}$; $\text{CO:H}_2 = 1:1$, $T = 110 \text{ }^\circ\text{C}$.

Die Ergebnisse decken sich mit den von *Lenarda* und *Bahrmann* gefundenen Tendenzen der Reaktionsraten [LEN-87, BAH-98]. *Lenarda* setzte Olefine gleicher Kettenlänge aber unterschiedlich substituierten Doppelbindungen ein. *Bahrmann* verglich α -Olefine verschiedener Kettenlänge.

Lenarda untersuchte im Rahmen einer homogenkatalysierten Hydroformylierung die in Abbildung 8.41 dargestellten Olefine und fand für die Reaktionsrate die folgende Tendenz:

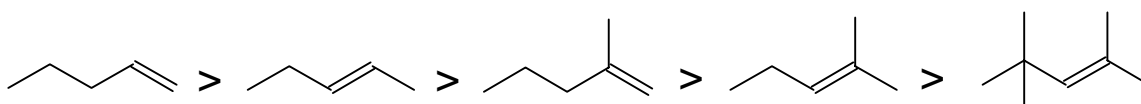


Abbildung 8.41: Vergleich der Reaktionsrate verschiedener Olefine nach [LEN-87].

Als Katalysatoren wurden sowohl auf Cobalt als auch auf Rhodium basierende Komplexe verwendet, die jeweils die gleiche Tendenz der Reaktionsraten zeigten.

Bahrmann verglich verschiedene α -Olefine in der Zweiphasenkatalyse mit einem Rhodium-TPPTS-Komplex und stellte folgende Reihenfolge der Reaktionsraten in der Hydroformylierung fest:



Als Ursache für den Abfall der Reaktionsrate gibt *Bahrmann* die mit zunehmender Kettenlänge abnehmender Löslichkeit des eingesetzten Olefins in der wäßrigen Phase an.

Horváth untersuchte ebenfalls α -Olefine verschiedener Kettenlänge in der Hydroformylierung an einem SAPC [HOR-89]. Für 1-Hexen, 1-Octen und 1-Decen konnten fast identische Reaktionsgeschwindigkeiten beobachtet werden, so daß für SAPC die Wasserlöslichkeit im Gegensatz zur Zweiphasenkatalyse nicht der geschwindigkeitsbestimmende Faktor ist.

Die in dieser Arbeit ermittelten Ergebnisse deuten darauf hin, daß es sich bei dem neu entwickelten immobilisierten Katalysator um eine Mischform zwischen der Zweiphasenkatalyse und den Supported-Aqueous-Phase-Catalysts handelt. Wie in Kapitel 8.2.2 gezeigt werden konnte, liegen für den immobilisierten Katalysator die Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten deutlich über denen des zweiphasigen Flüssig/flüssig-Systems. Demnach ist der Einfluß der Wasserlöslichkeit der eingesetzten α -Olefine auf die Reaktionsgeschwindigkeit am geträgerten Katalysator weniger bedeutend. Andererseits ist im Gegensatz zu den Ergebnissen von *Horváth* eine Abhängigkeit der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit von der Kettenlänge des Olefins erkennbar, die auf die Wasserlöslichkeit zurückgeführt werden kann. Die allgemeine Sensitivität des Reaktionssystems bezüglich des Wasseranteils im Reaktionsmedium wurde bereits in Kapitel 8.3.10 erläutert.

Die gemessenen *n/iso*-Verhältnisse sind im Fall der untersuchten α -Olefine praktisch identisch und liegen bei 2:1.

8.5.7 *n*-Heptanal

Wie in Kapitel 8.1.1 ausgeführt wurde, können die gebildeten Aldehyde unter Reaktionsbedingungen eine Aldolreaktion eingehen, die zur Verringerung der Ausbeute an C₇-Oxoprodukten führt. Um diese Reaktion näher zu untersuchen, ist eine Versuchsreihe durchgeführt worden, in der *n*-Heptanal als Ausgangsstoff eingesetzt wurde.

Die gebildeten Aldole sind hochsiedende Verbindungen, die in der gaschromatographischen Analyse zur Zersetzung neigen. Das führt zu Ungenauigkeiten in der quantitativen Bestimmung. Daher wurde zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit der Verbrauch des eingesetzten Ausgangsstoffes verwendet. In Abbildung 8.42 ist die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Aldolreaktion als Funktion der Ausgangskonzentration von *n*-Heptanal aufgetragen.

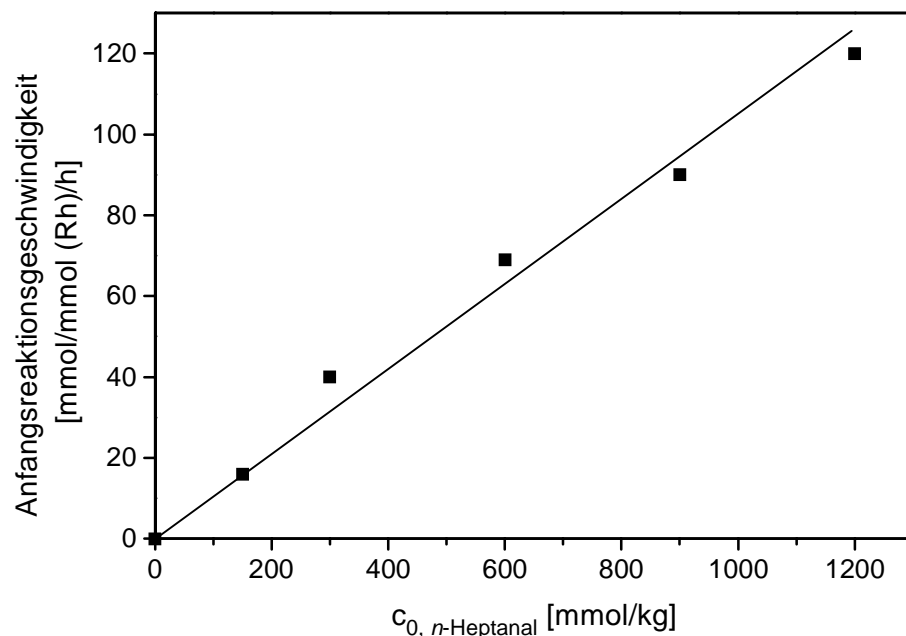


Abbildung 8.42: Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Aldolreaktion als Funktion der *n*-Heptanal-Ausgangskonzentration.

$c_{\text{Rhodium}} = 1 \text{ mmol/kg}$; $c_{\text{TPPTS}} = 10 \text{ mmol/kg}$; $p = 4 \text{ MPa}$; $\text{CO:H}_2 = 1:1$,
 $T = 110 \text{ }^\circ\text{C}$.

Aus der Auftragung geht hervor, daß zwischen der beobachteten Anfangsreaktionsgeschwindigkeit und der Ausgangskonzentration ein linearer Zusammenhang besteht.

8.6 Einfluß von Stofftransportprozessen

8.6.1 Zielsetzung der Untersuchungen

Die Reaktionsgeschwindigkeit einer heterogenkatalysierten Reaktion ist nicht nur von der chemischen Umsetzung am Katalysator, der sogenannten intrinsischen Reaktionskinetik, abhängig. Stofftransportprozesse zum Katalysator und von ihm weg spielen eine entscheidende Rolle. Der Gesamtprozeß einer heterogenkatalysierten Reaktion setzt sich aus den Vorgängen Konvektion, Diffusion, Adsorption, Reaktion und Desorption zusammen, die jede für sich der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der gemessenen Bruttoreaktionsgeschwindigkeit sein können. Insbesondere bei der hier untersuchten Flüssigphasenreaktion können Transportprozesse die Reaktionsgeschwindigkeit durch Filmdiffusions- und Porendiffusionsvorgänge wesentlich beeinflussen. Vor der kinetischen Auswertung muß daher dieser Einfluß untersucht werden, was das Ziel dieser Versuchsreihen ist.

Beide Transportvorgänge werden untersucht, indem die jeweilige Diffusionsstrecke variiert wird. Der Filmdiffusionseinfluß kann durch Veränderung der Rührgeschwindigkeit festgestellt werden, da diese die Grenzfilmdicke am Katalysator maßgeblich beeinflusst. Die Diffusionsstrecke in den Poren des Aktivkohlepellets wird durch die Pelletgröße bestimmt, die in einer weiteren Versuchsreihe verändert wurde.

8.6.2 Variation der Rührgeschwindigkeit

Die Rührgeschwindigkeit wurde im Bereich zwischen 0 und 400 U min^{-1} variiert. Abbildung 8.43 zeigt den Einfluß der Rührgeschwindigkeit auf die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung.

Es wird deutlich, daß die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung bei Rührgeschwindigkeiten unter 100 U min^{-1} stark abfällt. Im Bereich zwischen 100 und 400 U min^{-1} ist kaum noch eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit festzustellen, obwohl die Grenzfilmdicke weiter abnimmt. Das bedeutet, daß für hohe Rührgeschwindigkeiten die Filmdiffusion nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Hydroformylierung ist.

Alle anderen Versuchsreihen wurden mit einer Rührgeschwindigkeit von 400 U min^{-1} durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse der Reaktionsgeschwindigkeit sind daher nicht durch Filmdiffusion beeinflusst.

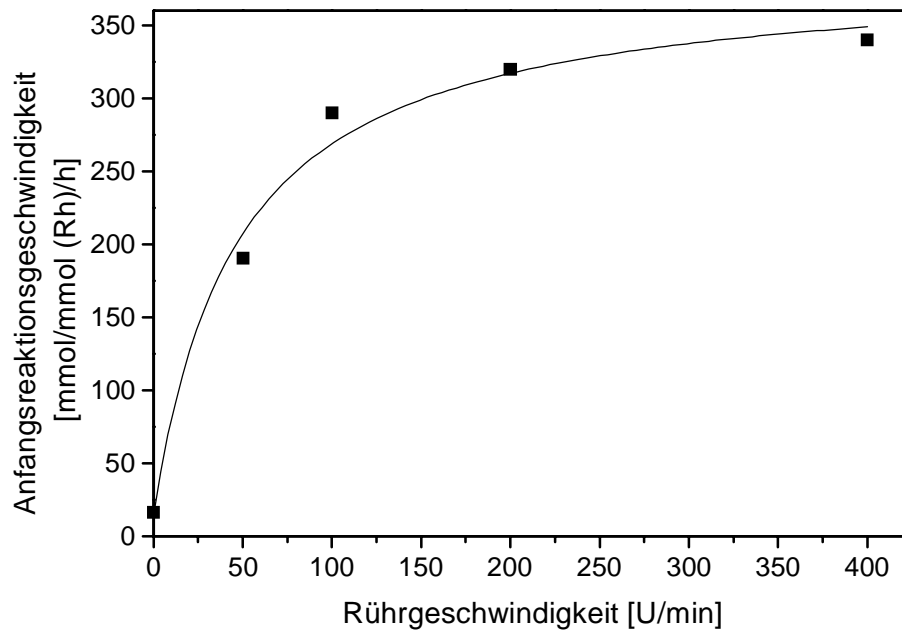


Abbildung 8.43: Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung als Funktion der Rührgeschwindigkeit.

$c_{0, 1\text{-Hexen}} = 300 \text{ mmol/kg}$; $c_{\text{Rhodium}} = 1 \text{ mmol/kg}$; $c_{\text{TPPTS}} = 10 \text{ mmol/kg}$;
 $p = 4 \text{ MPa}$; $\text{CO:H}_2 = 1:1$; $T = 110 \text{ }^\circ\text{C}$.

8.6.3 Variation der Pelletgröße

Die Pelletgröße der Aktivkohle wurde in einer ersten Versuchsreihe im Bereich zwischen 0,4 und 4 mm variiert. Durch fraktioniertes Sieben konnten aus zerkleinerten Aktivkohlepellets drei Fraktionen erzeugt und in der Hydroformylierung eingesetzt werden. Noch kleinere Aktivkohlepellets fallen durch den perforierten Boden des Reaktoreinsatzes. Die so erhaltenen Ergebnisse sind aufgrund veränderter Strömungsverhältnisse nicht mit den Versuchen aus anderen Versuchsserien vergleichbar.

In Abbildung 8.44 ist die Bildung der Aldehyde als Funktion der Reaktionszeit für verschiedene Pelletgrößen dargestellt. Es wird deutlich, daß die Hydroformylierung bei der Verwendung kleinerer Aktivkohlepellets langsamer verläuft.

Dieses Ergebnis ist auf die Versuchsanordnung zurückzuführen. Durch den Einsatz kleinerer Pellets wird im Reaktoreinsatz eine dichtere Schüttung erzeugt. Durch die erhöhte Dichte der Schüttung ist die Durchmischung der Reaktionslösung durch den unter dem Reaktoreinsatz angebrachten Rührer nicht mehr gewährleistet. Der Stofftransport im Inneren der Pelletschüttung erfolgt somit vermehrt durch Diffusion statt durch Konvektion, was zu der beobachteten Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit führt.

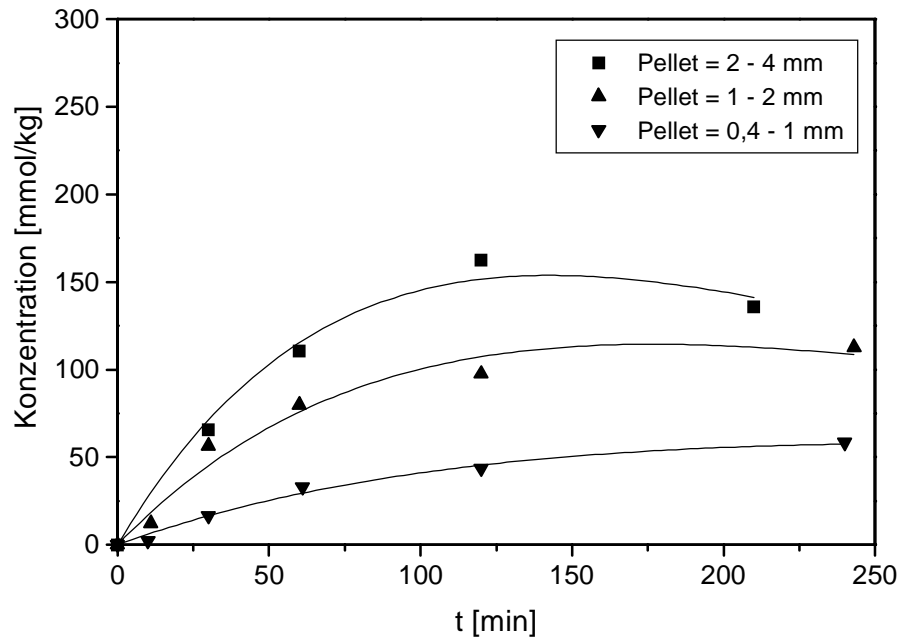


Abbildung 8.44: Einfluß der Aktivkohlepelletgröße auf die Bildung der Oxoprodukte.

$c_{0, 1\text{-Hexen}} = 300 \text{ mmol/kg}$; $c_{\text{Rhodium}} = 1 \text{ mmol/kg}$; $c_{\text{TPPTS}} = 10 \text{ mmol/kg}$;
 $p = 4 \text{ MPa}$; $\text{CO:H}_2 = 1:1$; $T = 110 \text{ }^\circ\text{C}$.

Um diese Stofftransporthemmung zu umgehen, wurde nach Modifizierung der Versuchsanordnung eine weitere Meßreihe durchgeführt. Die wesentliche Veränderung besteht im Verzicht auf den perforierten Reaktoreinsatz. Statt dessen wurden die Aktivkohlepellets ohne Fixierung im Reaktionsmedium gerührt. Um einen Austrag der zerkleinerten Pellets und Störungen in der anschließenden Analyse zu vermeiden, wurde das Steigrohr mit einer Sintermetallfritte versehen, die Teilchen bis zu einer Größe von $2 \mu\text{m}$ zurückhält. Das Steigrohr fungiert gleichzeitig als Strömungsstörer, so daß eine gute Durchmischung der gerührten Lösung gewährleistet ist.

Abbildung 8.45 zeigt die Bildung der Aldehyde in Abhängigkeit von der Reaktionszeit. Die Verwendung unterschiedlicher Pelletgrößen hat keinen Einfluß auf den Konzentrationsverlauf. Stofftransporthemmungen infolge schlechter Durchmischung sind an dieser Stelle auszuschließen.

Somit kann festgehalten werden, daß die Reaktionsgeschwindigkeit nicht durch Porendiffusionsprozesse limitiert wird.

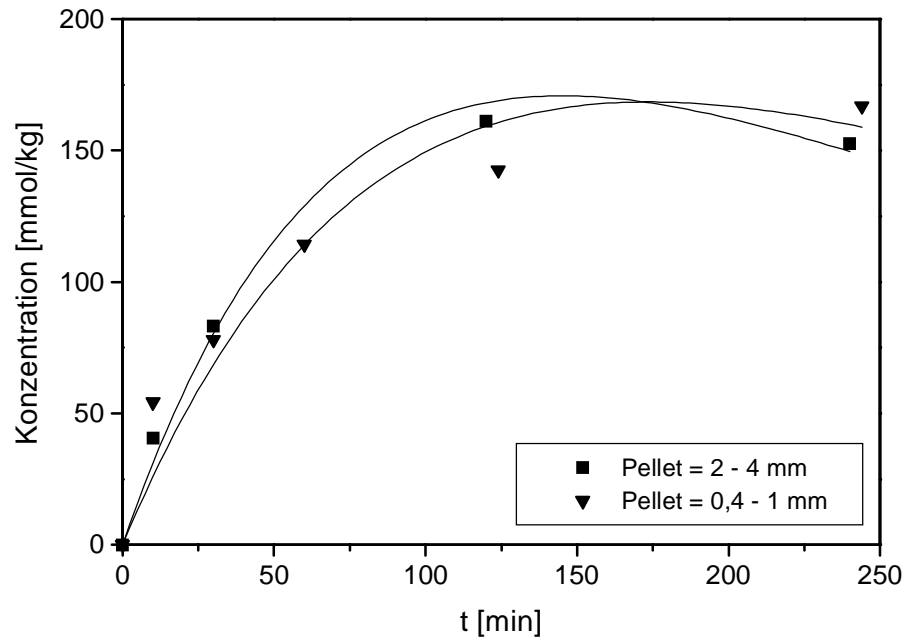


Abbildung 8.45: Einfluß der Aktivkohlepelletgröße auf die Bildung der Oxoprodukte bei veränderter Versuchsanordnung.

$c_{0, 1\text{-Hexen}} = 300 \text{ mmol/kg}$; $c_{\text{Rhodium}} = 1 \text{ mmol/kg}$; $c_{\text{TPPTS}} = 10 \text{ mmol/kg}$;
 $p = 4 \text{ MPa}$; $\text{CO:H}_2 = 1:1$; $T = 110 \text{ }^\circ\text{C}$.

In Verbindung mit den Ausführungen zur Rührgeschwindigkeit ist als Ergebnis festzuhalten, daß die Reaktionsgeschwindigkeit des untersuchten Systems weder durch Filmdiffusions- noch durch Porendiffusionsvorgänge beschränkt wird.

8.7 Katalysatordeaktivierung

Der Katalysatorkomplex $\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3$ ist allgemein wenig empfindlich gegenüber Katalysatorgiften [COR-95]. Dennoch ist in den hier durchgeführten Hydroformylierungsexperimenten eine Deaktivierung des Katalysators festzustellen. Über einen Versuchszeitraum von 100 Tagen fällt die Katalysatoraktivität ca. um den Faktor 3. Dafür kommen verschiedene Ursachen in Betracht.

1. Der immobilisierte Katalysator wird ausgewaschen und mit den Reaktionslösungen aus dem Reaktor entfernt.
2. Der Ligand TPPTS wird zum zugehörigen Phosphinoxid oxidiert. Dieses ist ein sehr schwacher Ligand und koordiniert kaum an das Rhodiumzentrum.
3. Der Ligand wird durch einen alternativen Reaktionsweg abgebaut.

zu 1.:

Der erste Punkt kann für das entwickelte Katalysatorsystem ausgeschlossen werden. In Kapitel 7.2 wurde gezeigt, daß der Katalysator sehr stabil auf dem Trägermaterial verankert ist, so daß das Auswaschen des Rhodiumkomplexes nicht für sinkende Katalysatoraktivität verantwortlich gemacht werden kann.

zu 2.:

Die Oxidation des Phosphins zum Phosphinoxid wird in Gegenwart von elementarem Sauerstoff oder Oxidationsmitteln beschrieben [HER-95b]. Die niedrige Konzentration an Phosphin im Reaktor schließt eine analytische Unterscheidung zwischen Phosphin und Phosphinoxid aus. Daher muß im vorliegenden Fall eine qualitative Argumentation herangezogen werden.

Die Anwesenheit von Oxidationsmitteln im Reaktionsmedium z. B. durch Verunreinigung der Ausgangsstoffe kann weitestgehend ausgeschlossen werden. Im Rahmen der Versuchsvorbereitung, die u. a. Ausheizen unter Vakuum, Entgasen der Flüssigkeiten und intensives Spülen mit Synthesegas beinhaltet, wird Luftsauerstoff als Oxidans fast vollständig vermieden. Als mögliche Oxidationsquelle steht die Aktivkohle zu Verfügung. Zum einen können dort trotz Ausheizen unter Vakuum Spuren von Restsauerstoff adsorbiert sein, zum anderen ist die Oxidation des Phosphins durch Oberflächenoxide zu beachten. Zu Bedenken ist jedoch, daß der Prozeß der Katalysatordeaktivierung kontinuierlich über den Reaktionszeitraum von 100 Tagen auftritt. Im Vergleich dazu ist die Oxidation zum Phosphinoxid eine relativ schnelle Reaktion, die anwesende Oxidationsmittel zügig verbraucht. Da diese nicht nachgeliefert werden, ist für die vorliegende Situation nach Abreaktion der Oxidantien nicht mit einer weiteren

Katalysatordeaktivierung zu rechnen. Daher ist die Oxidation des sulfonierten Triphenylphosphins zum Triphenylphosphinoxid als Ursache der Deaktivierung unwahrscheinlich.

zu 3.:

Herrmann formulierte einen Katalysatorabbaumechanismus für den in der Zweiphasenhydroformylierung von 1-Propen verwendeten Katalysatorkomplex $\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3$ [HER-93]. Dieser ist ausgehend von $\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_2$, also nach der initiierenden Abspaltung eines Phosphinliganden, in Abbildung 8.46 dargestellt. Die auftretenden Zwischenstufen sind weitestgehend isoliert nachgewiesen worden. Der Abbaumechanismus geht von einem Hydroxy-Carbonyl-Diphosphin-Komplex aus, der über eine Gleichgewichtsreaktion aus dem bekannten Hydrido-Carbonyl-Diphosphin-Komplex durch Anlagerung von Wasser und Abspaltung von H_2 gebildet wird.

Die Deaktivierung basiert auf dem Abbau von TPPTS zu Bis-(*m*-sulfophenyl)phosphinsäure A (2), die nur schwach an das Rhodiumzentrum koordiniert.

Eingeleitet wird die P-C-Bindungsspaltung durch die oxidative Addition von TPPTS an $\text{Rh}(\text{I})$ und Bildung eines 5-fach koordinierten Komplexes (1). Als weitere Abbauprodukte entstehen Benzolsulfonsäure B und *m*-Formylbenzolsulfonsäure C (3,8). Daneben konnte Bis-(*m*-sulfophenyl)propylphosphin D als Reaktionsprodukt nachgewiesen werden (7).

Die Übertragung des Katalysatorabbaumechanismus auf den entwickelten immobilisierten Katalysator kann die beobachtete Katalysatordeaktivierung erklären. Da in der vorliegenden Arbeit jedoch mit sehr geringen Katalysatorkonzentrationen gearbeitet wurde, konnten die Abbauprodukte nicht explizit nachgewiesen werden. Somit steht ein Nachweis der tatsächlichen Ursache der Katalysatordeaktivierung aus. Aufgrund der Ausführungen muß der Mechanismus von *Herrmann* jedoch als wahrscheinlichste Deaktivierungsursache angenommen werden.

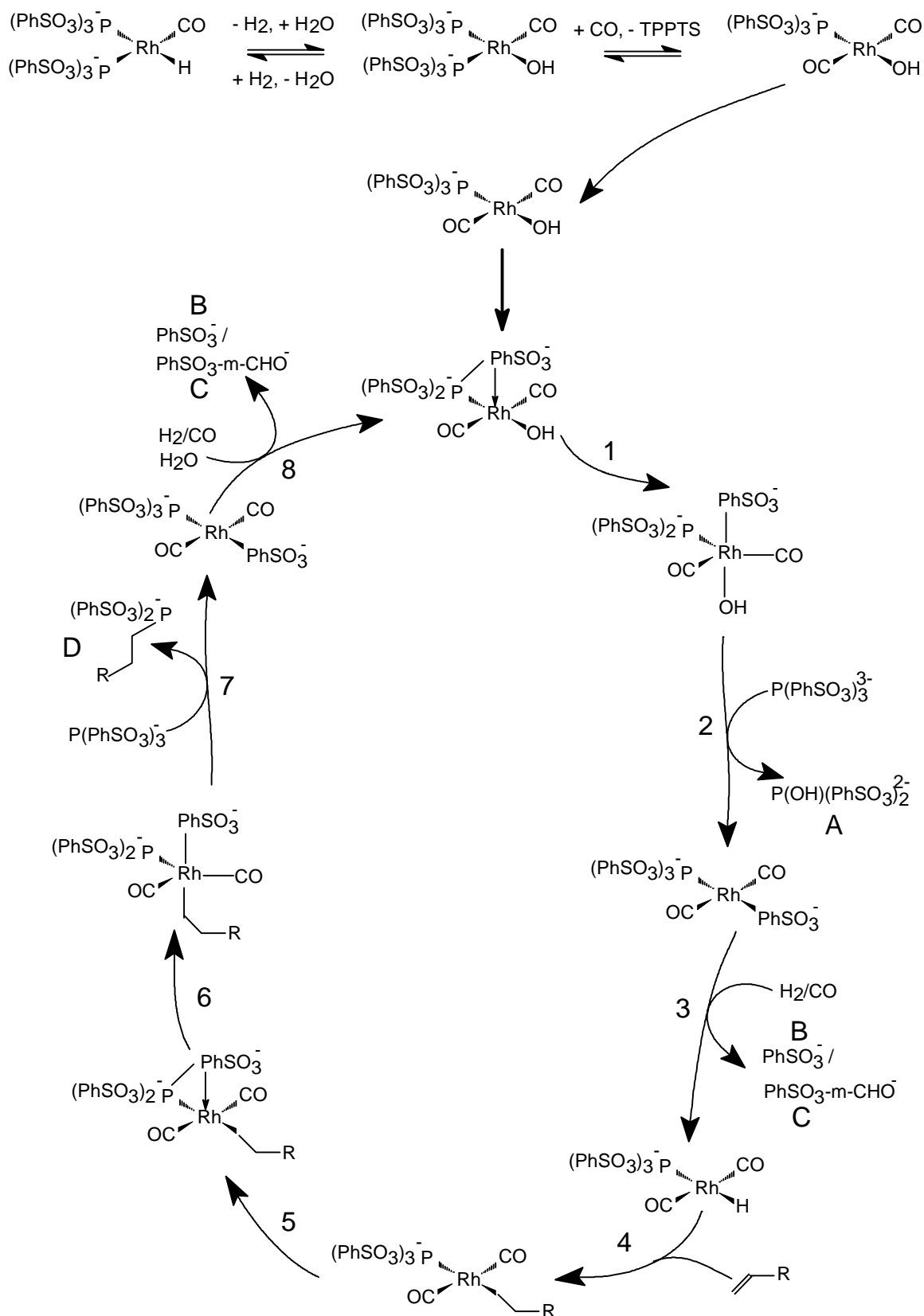


Abbildung 8.46: Katalysatorabbaumechanismus nach [HER-93].

9 Modellierung

9.1 Modell

Das Modell des Reaktionssystems basiert auf den Untersuchungen, die in den Kapiteln 7 und 8 dargestellt sind, und berücksichtigt die Modellvorstellungen von *Davis* über die Beschaffenheit von *Supported Aqueous Phase Catalysts*.

Danach sind im Reaktor vier Phasen vorhanden: eine Gasphase, zwei flüssigen Phasen und eine feste Phase aus dem Trägermaterial Aktivkohle (Abbildung 9.1). Die Gasphase besteht im wesentlichen aus Synthesegas und geringen Anteilen der anderen Komponenten.

In der *n*-Heptanphase sind alle Edukte und Produkte gelöst. Sie bildet die Grundlage der qualitativen und quantitativen Analyse mittels Gaschromatographie.

Die wäßrige Phase mobilisiert Katalysator und Ligand, die an Aktivkohle durch dipolare Wechselwirkungen immobilisiert sind.

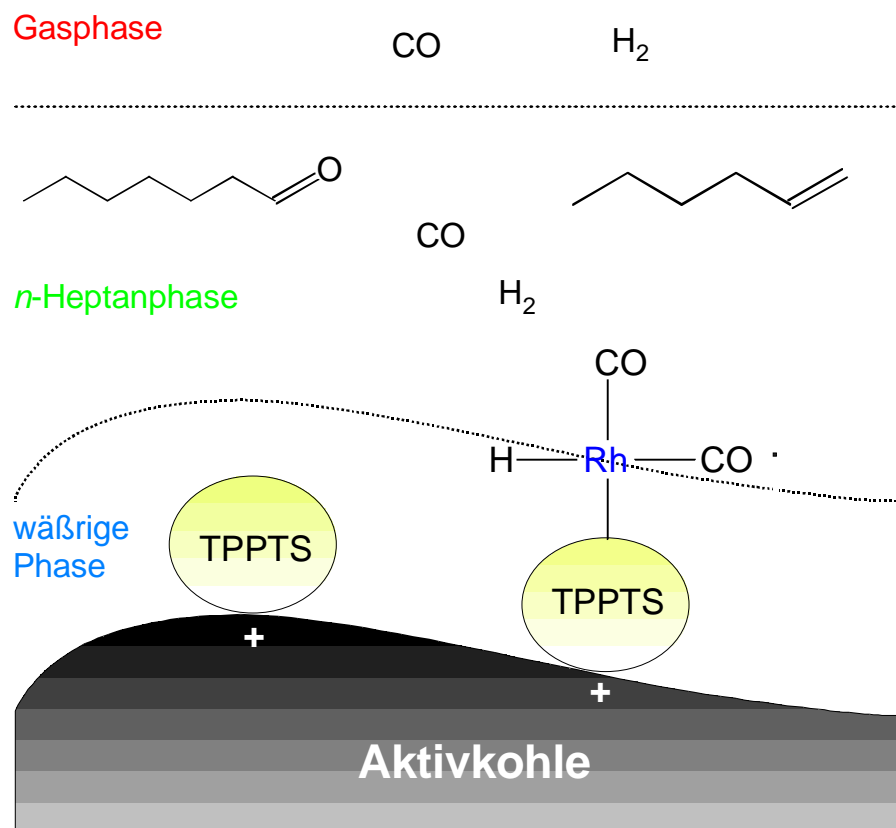


Abbildung 9.1: Modell des Reaktionssystems.

Dieses Modell ist in seiner Komplexität der Stofftransportprozesse insbesondere wegen der beteiligten Stoffübergänge an den Phasengrenzen mathematisch kaum zu bewältigen und wird daher im folgenden zu einem Reaktormodell vereinfacht.

Der verwendete Reaktor wird in diesem Modell als ein idealer, diskontinuierlicher Rührkesselreaktor angenommen. Das heißt, durch die gute Durchmischung des Reaktionsmediums ist der Reaktor gradientenfrei, was aufgrund der Ausführungen in Kapitel 8.6.2 in guter Näherung angenommen werden kann. Die Massenbilanz des idealen, diskontinuierlichen Rührkesselreaktors ist in Gleichung 9.1 wiedergegeben.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \pm \sum_i r_i$$

Gleichung 9.1: Massenbilanz des idealen, diskontinuierlichen Rührkessels.

Darin bezeichnen:

c	=	Konzentration	[mol · L ⁻¹]
t	=	Zeit	[h]
r	=	Reaktionsgeschwindigkeit	[mol · L ⁻¹ · h ⁻¹]

Danach werden Stofftransportprozesse außer acht gelassen und lediglich eine homogene Phase angenommen. Diese ist im Modell die organische *n*-Heptanphase, deren jeweilige Zusammensetzung die Basis der weiteren Berechnungen darstellt.

Darüber hinaus wird davon ausgegangen, daß die Konzentrationen der gasförmigen Komponenten in der organischen Phase den Konzentrationen bei eingestelltem thermodynamischen Gleichgewicht entsprechen.

Auf Basis der Untersuchungen bezüglich des Wassereinflusses und der Kettenlänge des Olefins auf die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit (vgl. Kapitel 8.3.10 und 8.5.6) kann davon ausgegangen werden, daß die Reaktion an der Phasengrenze der beiden flüssigen Phasen stattfindet. Diese Vorstellung wird in Arbeiten von Davis über SAP-Katalysatoren gestützt [DAV-91a].

In das Reaktormodell geht weiterhin die Wärmebilanz und das kinetische Modell ein, die in den Kapiteln 9.2 und 9.3 beschrieben werden.

9.2 Wärmebilanz

Die Wärmebilanz muß berücksichtigt werden, wenn die Reaktion nicht isotherm durchgeführt wird. Daher soll an dieser Stelle die Isothermie im Rahmen einer abschätzenden Enthalpiebetrachtung bewertet werden.

Wie in Kapitel 8.3.2 gezeigt wurde, ist die Reaktionsgeschwindigkeit wesentlich von der Reaktionstemperatur abhängig. Da die Hydroformylierung eine stark exotherme Reaktion ist, kann es durch die frei werdende Reaktionsenergie zu einer erhöhten Reaktionstemperatur kommen. Diese Temperaturerhöhung kann wiederum zu einer Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit führen.

Die entstehende Reaktionswärme läßt sich mit Hilfe von Gleichung 9.2 berechnen:

$$\dot{Q} = r \cdot (\Delta_R H) \cdot V_R.$$

Gleichung 9.2: Reaktionswärme.

Darin bezeichnen:	\dot{Q}	= Wärmestrom	[kJ · h ⁻¹]
	r	= Reaktionsgeschwindigkeit	[mol · L ⁻¹ · h ⁻¹]
	$\Delta_R H$	= Reaktionsenthalpie	[kJ · mol ⁻¹]
	V_R	= Reaktorvolumen	[L]

Diese Reaktionswärme führt im betrachteten Zeitraum zu einer Erwärmung des Reaktionsmediums. Diese Temperaturerhöhung ΔT kann über Gleichung 9.3 bestimmt werden.

$$\Delta T = \frac{\dot{Q}}{m \cdot c_p}$$

Gleichung 9.3: Allgemeine Temperaturerhöhung.

Darin bezeichnen	m	= Masse des Reaktionsmediums	[kg]
	c_p	= Wärmekapazität des Reaktionsmediums	[kJ K ⁻¹ kg ⁻¹].

Einsetzen von Gleichung 9.2 in Gleichung 9.3 führt zu Gleichung 9.4

$$\Delta \dot{T} = \frac{r \cdot (\Delta_R H) \cdot V_R}{m \cdot c_p}$$

Gleichung 9.4: Temperaturerhöhung durch Reaktionswärme.

Zur Berechnung der Temperaturerhöhung ΔT wurden die folgenden Werte verwendet:

$$\begin{aligned} r &= 200 \text{ mmol h}^{-1} &= 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol min}^{-1} \\ \Delta_R H &= -118 \text{ kJ mol}^{-1} \\ V_R &= 0,050 \text{ L} \\ m &= 0,034 \text{ kg} \\ c_p &= 2,25 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}. \end{aligned}$$

r entspricht einem typischen Wert der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit, die in mol min^{-1} eingesetzt wird. Der Zeitraum von einer Minute ist unter Berücksichtigung der Trägheit der Temperatursteuerung als vernünftig anzusehen. $\Delta_R H$ der Hydroformylierung und c_p , n -Heptan wurden der Literatur entnommen [BIE-97, FRO-96c].

Daraus ergibt sich eine Temperaturerhöhung von

$$\Delta \dot{T} = 0,26 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}.$$

Diese ist im Rahmen der Temperatursteuerung mit Hilfe des Eurotherm-Reglers zu vernachlässigen, so daß aufgrund der geringen Ausgangskonzentrationen und der guten Durchmischung des Reaktionsmediums (vgl. Kapitel 8.6.2) von isothermen Bedingungen ausgegangen werden kann. Demnach kann im Gesamtmodell auf die Berücksichtigung der Wärmebilanz verzichtet werden.

9.3 Kinetisches Modell

Die Kinetik der Hydroformylierung von 1-Hexen an dem immobilisierten Katalysator beinhaltet ein Reaktionsnetzwerk aus drei Hauptreaktionen:

1. Isomerisierung von 1-Hexen zu 2-Hexen
2. Hydroformylierung der Olefine
3. Aldolreaktion

Das Reaktionsschema ist in Abbildung 9.2 dargestellt.

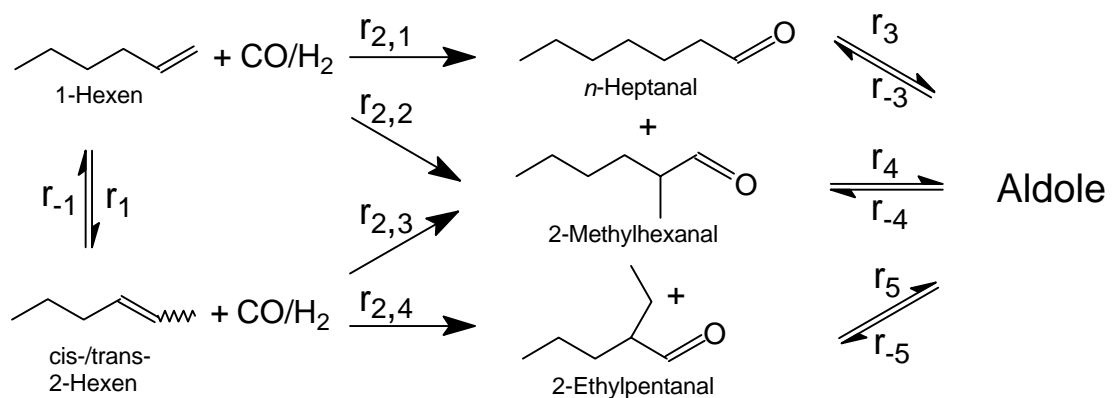


Abbildung 9.2: Reaktionsschema der Hydroformylierung von 1-Hexen.

Die Isomerisierung von 1-Hexen zu *cis*- oder *trans*-2-Hexen ist durch die Reaktionsgeschwindigkeiten r_1 und r_{-1} gekennzeichnet. Als Parallelreaktion dazu findet die Hydroformylierung von 1-Hexen statt. Die Bildung der beiden Regioisomere *n*-Heptanal und 2-Methylhexanal wird durch $r_{2,1}$ und $r_{2,2}$ beschrieben. 2-Methylhexanal entsteht weiterhin durch Hydroformylierung der beiden 2-Hexen-Isomere ($r_{2,3}$), die darüber hinaus noch zu 2-Ethylpentanal umgesetzt werden ($r_{2,4}$). Alle drei Aldehyde können in einer mehrfach gekreuzten Aldolreaktion zu insgesamt neun verschiedenen Aldolen weiterreagieren. Diese Reaktionen sind Gleichgewichtsreaktionen mit den Reaktionsgeschwindigkeiten r_3 , r_{-3} , r_4 , r_{-4} , r_5 und r_{-5} .

Als Vereinfachung ist in dem Reaktionsschema die Isomerisierung zwischen *cis*- und *trans*-2-Hexen vernachlässigt worden. Die beiden Isomere werden im folgenden zu 2-Hexen zusammengefaßt. Darüber hinaus werden die verschiedenen Aldole nicht unterschieden, sondern als ein einziges Aldol betrachtet.

9.4 Ableitung der Modellgleichungen

Zunächst werden die Geschwindigkeitsgleichungen der beteiligten Substanzen aus dem Reaktionsschema abgeleitet.

In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung von den Konzentrationen des Olefins, des Katalysators sowie CO und H₂ abhängt. Im Fall der letzten drei Komponenten tritt bei hohen Konzentrationen eine Sättigung ein, d. h., weitere Konzentrationssteigerungen führen nicht zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit. Diese Beobachtung muß in den Modellgleichungen durch entsprechende Sättigungsterme berücksichtigt werden.

In der mittels Zweiphasenkatalyse durchgeführten Hydroformylierung von 1-Octen geschieht dies durch Berücksichtigung der Konzentrationen von CO und H₂ im Nenner eines semiempirischen Reaktionsgeschwindigkeitsansatzes bezogen auf die Bildung von *n*-Nonanal [DEL-95]:

$$r = k \cdot \frac{[1\text{-Octen}] \cdot [\text{Katalysator}] \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{CO}]}{(1 + K_{\text{H}_2} \cdot [\text{H}_2]) \cdot (1 + K_{\text{CO}} \cdot [\text{CO}])^2}$$

Gleichung 9.5: Reaktionsgeschwindigkeitsansatz nach [DEL-95].

Darin sind die Konstanten K_{H₂} und K_{CO} Reaktionsparameter zur Anpassung berechneter Daten an experimentelle Meßwerte. Die Konstanten haben die Einheit reziproke Konzentration (L · mol⁻¹).

Dieser Reaktionsgeschwindigkeitsansatz ist die Basis der Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen der Hydroformylierung, die im vorliegenden Modell Verwendung finden. Er wird in drei Punkten modifiziert:

1. Die Katalysatorkonzentration wird durch Einführung einer Katalysatorbelegungsdichte [Kat.] substituiert, die mit der zur Verfügung stehenden Trägermaterialoberfläche A multipliziert wird. Auf diese Substitution wird nachfolgend näher eingegangen.
2. Darüber hinaus sind die Reaktionsordnungen der beteiligten Komponenten nicht automatisch gleich eins gesetzt, sondern können als Reaktionsparameter explizit bestimmt werden.
3. Schließlich wird der Exponent 2 im Sättigungsterm für CO nicht berücksichtigt. Dieser trägt einer sinkenden Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender CO-Konzentration Rechnung, die in der vorliegenden Arbeit nicht festgestellt werden konnte.

zu 1.:

Im Gegensatz zur Zweiphasenkatalyse ist der immobilisierte Katalysator nicht gelöst, sondern auf einer festen Oberfläche fixiert. Wie in den Kapiteln 7.3 und 8.3.8 gezeigt wurde, steht im Fall hoher Katalysatorkonzentrationen nicht die gesamte eingesetzte Rhodiummenge für die katalytische Umsetzung zur Verfügung. Katalysatorkomplexe, die im Inneren des Porensystems der Aktivkohle immobilisiert sind, können nicht von 1-Hexen erreicht werden. Diese Beobachtung wird durch Einführung einer *Katalysatorbelegungsdichte* [Kat.] berücksichtigt. Die Katalysatorbelegungsdichte hängt u. a. von der zugegebenen Iodwasserstoffmenge ab (vgl. Kapitel 7.1.3). Das Produkt aus Katalysatorbelegungsdichte und der belegten Oberfläche der Aktivkohle ergibt die Rhodiummenge.

Um nur die Rhodiummenge zu berücksichtigen, die zu der Umsetzung beiträgt, muß als Oberfläche der Aktivkohle die Fläche verwendet werden, die für das Substrat tatsächlich zugänglich ist. Für das vorliegende System besteht diese Oberfläche in der zylindrischen Außenoberfläche der Aktivkohlepellets, die als *Trägermaterialfläche* A bezeichnet wird (Gleichung 9.6). Die Rhodiummenge wird auf die Masse des eingesetzten Lösemittels bezogen, um sie mit homogenen Versuchen vergleichbar zu machen (vgl. Tabelle 8.4).

$$c_{\text{Rhodium}} = \frac{[\text{Kat.}] \cdot A}{m_{n\text{-Heptan}}}$$

Gleichung 9.6: Bestimmung der Rhodiummenge.

Darin bezeichnen:	c_{Rhodium}	=	Rhodiumkonzentration	$[\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}]$
	[Kat.]	=	Katalysatorbelegungsdichte	$[\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}]$
	A	=	Trägermaterialfläche	$[\text{m}^2]$
	$m_{n\text{-Heptan}}$	=	Masse n -Heptan	$[\text{kg}]$

Erst wenn das Produkt aus Katalysatorbelegungsdichte und Trägermaterialfläche A die bei der Katalysatorpräparation eingesetzte Rhodiummenge überschreitet, findet die Adsorption des Katalysators auch im Inneren des Pellets statt. In diesem Fall wird die eingesetzte Rhodiummenge durch die aktive Menge ersetzt, die sich aus dem Produkt von Katalysatorbelegungsdichte und Trägermaterialfläche A , also der zylindrischen Außenoberfläche der Aktivkohlepellets, ergibt.

Bei der Ableitung der Modellgleichungen ist zu beachten, daß sowohl die Hydroformylierung als auch die Isomerisierung rhodiumkatalysierte Reaktionen sind. Im Gegensatz dazu ist die Aldolreaktion eine Reaktion, die durch Säuren oder Basen katalysiert wird. Das bedeutet, daß bei dieser Umsetzung weder die Katalysatorkonzentration noch die Synthesegaskonzentration berücksichtigt werden müssen.

CO und H₂ werden über den gesamten Reaktionszeitraum nachgeliefert. Ihre Konzentrationen können daher ebenso wie die Katalysatorkonzentration als zeitlich unabhängig betrachtet werden.

Für die beteiligten Komponenten lassen sich aus dem Reaktionsschema (Abbildung 9.2) die folgenden Geschwindigkeitsgleichungen ableiten:

$$\frac{d[1\text{-Hexen}]}{dt} = -r_1 + r_{-1} - r_{2,1} - r_{2,2} \quad \text{Gleichung 9.7}$$

$$\frac{d[2\text{-Hexen}]}{dt} = +r_1 - r_{-1} - r_{2,3} - r_{2,4} \quad \text{Gleichung 9.8}$$

$$\frac{d[n\text{-Heptanal}]}{dt} = +r_{2,1} - r_3 + r_{-3} \quad \text{Gleichung 9.9}$$

$$\frac{d[2\text{-Methylhexanal}]}{dt} = +r_{2,2} + r_{2,3} - r_4 + r_{-4} \quad \text{Gleichung 9.10}$$

$$\frac{d[2\text{-Ethylpentanal}]}{dt} = +r_{2,4} - r_5 + r_{-5} \quad \text{Gleichung 9.11}$$

$$\frac{d[\text{Aldol}]}{dt} = +r_3 - r_{-3} + r_4 - r_{-4} + r_5 - r_{-5} \quad \text{Gleichung 9.12}$$

$$\frac{d[\text{CO}]}{dt} = 0 \quad \text{Gleichung 9.13}$$

$$\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = 0 \quad \text{Gleichung 9.14}$$

$$\frac{d[\text{Kat.}]}{dt} = 0 \quad \text{Gleichung 9.15}$$

Der Reaktionsgeschwindigkeitsansatz der Isomerisierung (r_1 und r_{-1}) ist formal für Hin- und Rückreaktion gleich und wird hier zusammengefaßt am Beispiel von r_{iso} beschrieben:

$$r_{\text{iso}} = k_{\text{iso}} \cdot [\text{Olefin}]^m \cdot [\text{Kat.}]^n \cdot A \quad \text{Gleichung 9.16}$$

Gleiches gilt für die Hydroformylierung ($r_{2,1}$, $r_{2,2}$, $r_{2,3}$, und $r_{2,4}$), die am Beispiel von r_{Hyd} dargestellt wird:

$$r_{\text{Hyd}} = k_{\text{Hyd}} \cdot \frac{[\text{Olefin}]^m \cdot [\text{Kat.}]^n \cdot A \cdot [\text{H}_2]^a \cdot [\text{CO}]^b}{(1 + K_{\text{H}_2} \cdot [\text{H}_2]) \cdot (1 + K_{\text{CO}} \cdot [\text{CO}])} \quad \text{Gleichung 9.17}$$

Das Gleichgewicht der Aldolreaktionen (r_3 , r_{-3} , r_4 , r_{-4} , r_5 und r_{-5}) ist allgemein für r_{Ald} in den Gleichung 9.18 und 9.19 aufgeführt.

$$r_{\text{Ald}} = k_{\text{Ald}} \cdot [\text{Aldehyd}]^x \quad \text{Gleichung 9.18}$$

$$r_{\text{Ald}} = k_{-\text{Ald}} \cdot [\text{Aldol}]^y \quad \text{Gleichung 9.19}$$

Die Gleichungen 9.16 bis 9.19 führen eingesetzt in die Gleichungen 9.7 bis 9.12 zu folgenden Modellgleichungen:

$$\begin{aligned} \frac{d[1-\text{Hexen}]}{dt} = & -k_1 \cdot [1-\text{Hexen}]^m \cdot [\text{Kat.}]^n \cdot A + k_{-1} \cdot [2-\text{Hexen}]^m \cdot [\text{Kat.}]^n \cdot A \\ & - k_{2,1} \cdot \frac{[1-\text{Hexen}]^{m1} \cdot [\text{Kat.}]^n \cdot A \cdot [\text{H}_2]^a \cdot [\text{CO}]^b}{(1 + K_{\text{H}_2} \cdot [\text{H}_2]) \cdot (1 + K_{\text{CO}} \cdot [\text{CO}])} \\ & - k_{2,2} \cdot \frac{[1-\text{Hexen}]^{m1} \cdot [\text{Kat.}]^n \cdot A \cdot [\text{H}_2]^a \cdot [\text{CO}]^b}{(1 + K_{\text{H}_2} \cdot [\text{H}_2]) \cdot (1 + K_{\text{CO}} \cdot [\text{CO}])} \end{aligned}$$

Gleichung 9.20

$$\begin{aligned} \frac{d[2-\text{Hexen}]}{dt} = & +k_1 \cdot [1-\text{Hexen}]^m \cdot [\text{Kat.}]^n \cdot A - k_{-1} \cdot [2-\text{Hexen}]^m \cdot [\text{Kat.}]^n \cdot A \\ & - k_{2,3} \cdot \frac{[2-\text{Hexen}]^{m2} \cdot [\text{Kat.}]^n \cdot A \cdot [\text{H}_2]^a \cdot [\text{CO}]^b}{(1 + K_{\text{H}_2} \cdot [\text{H}_2]) \cdot (1 + K_{\text{CO}} \cdot [\text{CO}])} \\ & - k_{2,4} \cdot \frac{[2-\text{Hexen}]^{m2} \cdot [\text{Kat.}]^n \cdot A \cdot [\text{H}_2]^a \cdot [\text{CO}]^b}{(1 + K_{\text{H}_2} \cdot [\text{H}_2]) \cdot (1 + K_{\text{CO}} \cdot [\text{CO}])} \end{aligned}$$

Gleichung 9.21

$$\frac{d[n\text{-Heptanal}]}{dt} = +k_{2,1} \cdot \frac{[1\text{-Hexen}]^{m1} \cdot [\text{Kat.}]^n \cdot A \cdot [\text{H}_2]^a \cdot [\text{CO}]^b}{(1 + K_{\text{H}_2} \cdot [\text{H}_2]) \cdot (1 + K_{\text{CO}} \cdot [\text{CO}])} - k_3 \cdot [n\text{-Heptanal}]^x + k_{-3} \cdot [\text{Aldol}]^y$$

Gleichung 9.22

$$\begin{aligned} \frac{d[2\text{-Methylhexanal}]}{dt} = & +k_{2,2} \cdot \frac{[1\text{-Hexen}]^{m1} \cdot [\text{Kat.}]^n \cdot A \cdot [\text{H}_2]^a \cdot [\text{CO}]^b}{(1 + K_{\text{H}_2} \cdot [\text{H}_2]) \cdot (1 + K_{\text{CO}} \cdot [\text{CO}])} \\ & +k_{2,3} \cdot \frac{[2\text{-Hexen}]^{m2} \cdot [\text{Kat.}]^n \cdot A \cdot [\text{H}_2]^a \cdot [\text{CO}]^b}{(1 + K_{\text{H}_2} \cdot [\text{H}_2]) \cdot (1 + K_{\text{CO}} \cdot [\text{CO}])} \\ & -k_4 \cdot [2\text{-Methylhexanal}]^x + k_{-4} \cdot [\text{Aldol}]^y \end{aligned}$$

Gleichung 9.23

$$\begin{aligned} \frac{d[2\text{-Ethylpentanal}]}{dt} = & +k_{2,4} \cdot \frac{[2\text{-Hexen}]^{m2} \cdot [\text{Kat.}]^n \cdot A \cdot [\text{H}_2]^a \cdot [\text{CO}]^b}{(1 + K_{\text{H}_2} \cdot [\text{H}_2]) \cdot (1 + K_{\text{CO}} \cdot [\text{CO}])} \\ & -k_5 \cdot [2\text{-Ethylpentanal}]^x + k_{-5} \cdot [\text{Aldol}]^y \end{aligned}$$

Gleichung 9.24

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{Aldol}]}{dt} = & +k_3 \cdot [n\text{-Heptanal}]^x - k_{-3} \cdot [\text{Aldol}]^y \\ & +k_4 \cdot [2\text{-Methylhexanal}]^x - k_{-4} \cdot [\text{Aldol}]^y \\ & +k_5 \cdot [2\text{-Ethylpentanal}]^x - k_{-5} \cdot [\text{Aldol}]^y \end{aligned}$$

Gleichung 9.25

Die Gleichungen 9.20 bis 9.25 stellen das Differentialgleichungssystem dar, dessen Parameter im Rahmen der Modellierung simultan bestimmt werden müssen.

9.5 Bestimmung der Reaktionsparameter

9.5.1 Simulationsprogramm

Die Bestimmung der Reaktionsparameter erfolgte mit Hilfe der Software *Presto*[®] der Firma *Computing in Technology GmbH* (CiT-GmbH). Die Software wurde speziell zur Simulation kinetischer Modelle entwickelt und ermöglicht die simultane Anpassung von Reaktionsparametern an mehrere Versuchsreihen. Darüber hinaus kann die Wirkungsweise einzelner Parameter separat bestimmt werden. Das Programm löst eingegebene Differentialgleichungssysteme durch Numerische Integration unter Berücksichtigung der experimentellen Daten. Dabei werden die Reaktionsparameter variiert und durch Minimierung der Fehlerquadratsumme zwischen berechneten und gemessenen Daten optimiert.

Presto[®] verfügt über eine graphische Benutzeroberfläche. Die Eingabe des Modells erfolgt in einem sogenannten *Workshop*. Dort besteht die Möglichkeit, das Modell hinsichtlich des verwendeten Reaktors, der Stoffmengenströme, der beteiligten Komponenten, der Temperaturprofile sowie anhand der Reaktionsgleichungen und Reaktionsparameter genau zu charakterisieren.

Die Eingabe der experimentellen Daten ist in Form von Textdateien möglich. In der vorliegenden Arbeit wurden die Daten als Konzentrations-Zeit-Verläufe eingegeben und ausgewertet.

9.5.2 Systematisches Vorgehen

Um das vorgestellte Differentialgleichungssystem an die experimentellen Daten anpassen zu können, ist die Vorgabe geeigneter Startwerte der Reaktionsparameter notwendig. Deshalb wurde das komplexe Reaktionsschema zunächst in Teilreaktionen aufgesplittet und die Parameter dieser Reaktionen bestimmt.

Als erste Teilreaktion wurde die Aldolreaktion untersucht. Durch Einsatz von *n*-Heptanal als Ausgangsstoff ist es möglich, diese Reaktion ohne die vorgelagerten Hydroformylierungs- und Isomerisierungsreaktionen zu betrachten.

Für die Abschätzung der Größenordnung der zu optimierenden Parameter bietet *Presto*[®] eine Hilfsfunktion an. Diese Hilfsfunktion (*Boxsearch*) testet verschiedene Parameterkombinationen innerhalb eines relativ großen Wertebereiches und ermöglicht so die schnelle Ermittlung geeigneter Startwerte. Mit Hilfe dieser Startwerte kann anschließend eine detaillierte Parameterschätzung erfolgen.

Auf diese Weise konnten die Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten k_3 und k_{-3} sowie die Reaktionsordnung x des eingesetzten *n*-Heptanals ermittelt werden.

Darüber hinaus ließ sich das Reaktionsschema durch Verwendung von 2-Hexen als Edukt genauer charakterisieren. Die Hydroformylierung von 2-Hexen führt zu 2-Methylhexanal und 2-Ethylpentanal, das ausschließlich über das Olefin mit innenliegender Doppelbindung entsteht. Daher ist es auf diesem Wege möglich, den Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten $k_{2,4}$ und die Reaktionsordnung m_2 separat zu bestimmen.

Die so ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten und Reaktionsordnungen wurden anschließend für die Anpassung der übrigen Reaktionsparameter verwendet und reduzierten so die Anzahl zu variierender Parameter.

Alle Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten und Reaktionsordnungen wurden zunächst für eine Reaktionstemperatur von 110 °C bestimmt. Diese Werte bildeten die Basis der Anpassung der Versuchsserie, die unter Variation der Temperatur durchgeführt wurde. Durch die Variation der Reaktionstemperatur ist es möglich, die Aktivierungsenergie und den Präexponentiellen Faktor der Einzelreaktionen zu ermitteln (vgl. Kapitel 9.5.4).

9.5.3 Geschwindigkeitskoeffizienten und Reaktionsordnungen

Die Ermittlung der Reaktionsparameter der Aldolreaktion erfolgte auf Basis der gemessenen Konzentrationen des eingesetzten *n*-Heptanals, da die experimentell bestimmten Daten der Aldolkonzentrationen mit einem größeren Fehler behaftet sind (vgl. Kapitel 8.5.7).

Abbildung 9.3 zeigt die Konzentrations-Zeit-Verläufe der experimentellen und berechneten Daten. In Tabelle 9.1 sind die zur Berechnung verwendeten Reaktionsparameter aufgeführt.

Der abfallende Konzentrationsverlauf von *n*-Heptanal wird mit den angegebenen Parametern sehr gut beschrieben.

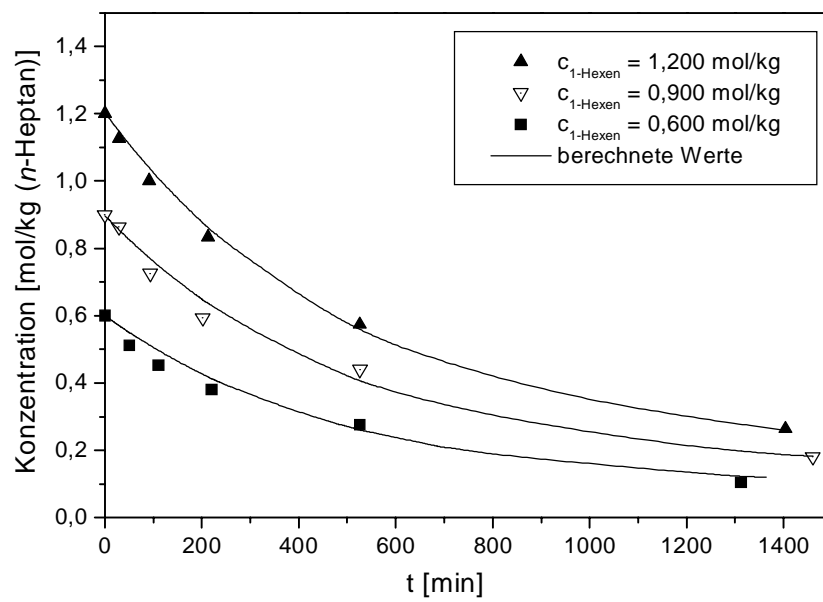


Abbildung 9.3: Modellierung der Aldolreaktion am Beispiel des *n*-Heptanalverbrauches.
 $p = 4 \text{ MPa}$; $\text{CO:H}_2 = 1:1$; $T = 110 \text{ }^\circ\text{C}$.

Reaktionsparameter			Bezeichnung
k_3	$[\text{min}^{-1}]$	$8,85 \cdot 10^{-4}$	Geschwindigkeitskoeffizient Aldolreaktion
k_{-3}	$[\text{min}^{-1}]$	$3,11 \cdot 10^{-4}$	Geschwindigkeitskoeffizient Aldolreaktion
x	$[\text{I}]$	1	Reaktionsordnung von <i>n</i> -Heptanal
y	$[\text{I}]$	1	Reaktionsordnung des Aldols

Tabelle 9.1: Ermittelte Reaktionsparameter der Aldolreaktion.

Die Reaktionsparameter des Reaktionsschemas, die nicht in den vorgestellten Teilreaktionen gewonnen werden konnten, wurden durch Anpassung der Parameter an Meßdaten weiterer Versuchsreihen ermittelt. In Tabelle 9.2 ist die komplette Liste der bei 110 °C optimierten Reaktionsparameter aufgeführt.

Reaktionsparameter		Bezeichnung
A	[m ²]	4,52 · 10 ⁻¹ zugängliche Trägermaterialfläche
a	[/]	1 Reaktionsordnung von H ₂
b	[/]	1 Reaktionsordnung von CO
k ₁	[kg · mol ⁻¹ · min ⁻¹]	3,84 · 10 ¹ Geschwindigkeitskoeffizient Isomerisierung
k ₋₁	[kg · mol ⁻¹ · min ⁻¹]	1,12 · 10 ⁰ Geschwindigkeitskoeffizient Isomerisierung
k _{2,1}	[kg ³ · mol ⁻³ · min ⁻¹]	1,09 · 10 ⁴ Geschwindigkeitskoeffizient Hydroformylierung
k _{2,2}	[kg ³ · mol ⁻³ · min ⁻¹]	4,37 · 10 ³ Geschwindigkeitskoeffizient Hydroformylierung
k _{2,3}	[kg ³ · mol ⁻³ · min ⁻¹]	1,57 · 10 ³ Geschwindigkeitskoeffizient Hydroformylierung
k _{2,4}	[kg ³ · mol ⁻³ · min ⁻¹]	9,87 · 10 ² Geschwindigkeitskoeffizient Hydroformylierung
k ₃	[min ⁻¹]	8,85 · 10 ⁻⁴ Geschwindigkeitskoeffizient Aldolreaktion
k ₋₃	[min ⁻¹]	3,11 · 10 ⁻⁴ Geschwindigkeitskoeffizient Aldolreaktion
k ₄	[min ⁻¹]	3,51 · 10 ⁻⁴ Geschwindigkeitskoeffizient Aldolreaktion
k ₋₄	[min ⁻¹]	2,35 · 10 ⁻⁷ Geschwindigkeitskoeffizient Aldolreaktion
k ₅	[min ⁻¹]	1,74 · 10 ⁻⁴ Geschwindigkeitskoeffizient Aldolreaktion
k ₋₅	[min ⁻¹]	1,13 · 10 ⁻⁷ Geschwindigkeitskoeffizient Aldolreaktion
K _{H2}	[kg · mol ⁻¹]	1,02 · 10 ⁰ Konstante
K _{CO}	[kg · mol ⁻¹]	3,58 · 10 ¹ Konstante
m ₁	[/]	1 Reaktionsordnung von 1-Hexen
m ₂	[/]	1 Reaktionsordnung von 2-Hexen
n	[/]	1,3 Reaktionsordnung des Katalysators
x	[/]	1 Reaktionsordnung der Aldehyde
y	[/]	1 Reaktionsordnung des Aldols

Tabelle 9.2: Ermittelte Reaktionsparameter des Reaktionsschemas.

Mit Hilfe dieser Reaktionsparameter wurde der in Abbildung 9.4 dargestellte Versuch modelliert. Insgesamt werden die experimentell ermittelten Konzentrationsverläufe durch die Modellierung gut wiedergegeben.

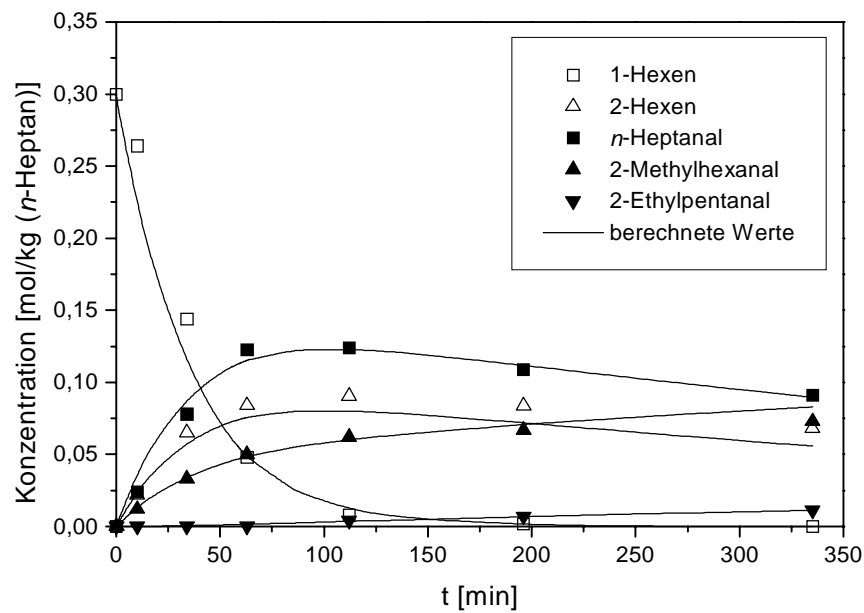


Abbildung 9.4: Modellierung der Hydroformylierung von 1-Hexen.

$c_{0, 1\text{-Hexen}} = 300 \text{ mmol/kg}$; $c_{\text{Rhodium}} = 2,5 \text{ mmol/kg}$; $c_{\text{TPPTS}} = 25 \text{ mmol/kg}$;
 $p = 4 \text{ MPa}$; $\text{CO:H}_2 = 1:1$; $T = 110 \text{ }^\circ\text{C}$.

Sehr gut werden die Verläufe der Aldehyde *n*-Heptanal, 2-Methylhexanal und 2-Ethylpentanal beschrieben. Sowohl die steilen Konzentrationsanstiege zu Beginn der Reaktion als auch die langsame Verbrauchsreaktion des linearen Aldehyds werden gut getroffen. Für *n*-Heptanal ist diese Verbrauchsreaktion, die Aldolreaktion, im Vergleich zu den verzweigten Aldehyden deutlich schneller, so daß für letztere keine Konzentrationsmaxima festgestellt werden können.

Die gemessenen Werte für 2-Hexen liegen oberhalb der berechneten. An dieser Stelle weicht die mit optimierten Reaktionsparametern bestimmte Kurve vom tatsächlichen Konzentrationsverlauf ab, aber der generelle Trend wird gut wiedergegeben.

In Tabelle 9.3 ist ein Vergleich der ermittelten Reaktionsparameter mit der Literatur aufgeführt.

	T [°C]	$k_{2,1}$ [m ⁹ · mol ⁻³ · s ⁻¹]	K_{H_2} [kg · mol ⁻¹]	K_{CO} [kg · mol ⁻¹]	a	b	m ₁	n
eigene Daten	110	$5,76 \cdot 10^{-7}$	1,02	35,8	1	1	1	1,3
[BOU-92]	60-120	0,6 bis $6 \cdot 10^{-7}$	/	13,5	0,6	0,6	1	0,8
[CHA-93b]	80	$1,01 \cdot 10^{-2}$	/	25,6	1,5	1,5	1	1,2
[DEL-95]	70	$7,44 \cdot 10^{-4}$	149	128	1	1	1	1

Tabelle 9.3: Vergleich der ermittelten Reaktionsparameter mit Literaturdaten.

Die durch Modellierung und Optimierung erhaltenen Werte der Reaktionsparameter liegen in der Größenordnung anderer bereits untersuchter Systeme. Je nach System werden jedoch zum Teil deutlich unterschiedliche Werte bestimmt. *Bourne* setzte 1-Propen in homogener Phase zu *n*- und *iso*-Butanal um [BOU-92]. *Chaudari* charakterisierte die homogenkatalysierte Hydroformylierung von 1-Decen in Benzol an einem Rhodium-Triphenylphosphin-Komplex [CHA-93b]. *Delmas* untersuchte die Hydroformylierung von 1-Octen in einer Zweiphasenkatalyse, wobei er Ethanol als Cosolvens verwendete.

Die ermittelten Reaktionsordnungen der Ausgangsstoffe liegen alle bei 1. Für Rhodium wurde eine optimale Reaktionsordnung von 1,3 berechnet. Diese ungeradzahlige Reaktionsordnung deutet darauf hin, daß der tatsächliche Reaktionsablauf komplexer ist als der Reaktionsgeschwindigkeitsansatz, der der Optimierung der Reaktionsparameter zugrunde gelegt wurde. Rückschlüsse auf die Molekularität einer Reaktion sind aufgrund der bestimmten Reaktionsordnung nicht möglich.

Der Unterschied der Konstanten K_{H_2} im Vergleich zu *Delmas* liegt in der betrachteten Phase. *Delmas* geht von den Gaslöslichkeiten in einer wäßrigen Phase aus, die ca. um den Faktor 20 kleiner sind als in *n*-Heptan. Wird dieser Faktor berücksichtigt, liegen die bestimmten Werte in einer ähnlichen Größenordnung.

9.5.4 Aktivierungsenergie und Präexponentieller Faktor

Die Bestimmung der Aktivierungsenergien E_a und der Präexponentiellen Faktoren k_0 erfolgte nach der Optimierung sämtlicher Reaktionsparameter bei unterschiedlichen Temperaturen über *Arrhenius*-Auftragungen. Die so ermittelten Werte werden anschließend mit Literaturdaten verglichen.

In Abbildung 9.5 ist als Beispiel die Arrhenius-Auftragung der Bildung von *n*-Heptanal aufgeführt. Für alle weiteren Reaktionen erfolgt die Darstellung der ermittelten Aktivierungsenergien und Präexponentiellen Faktoren in tabellarischer Form (Tabelle 9.4).

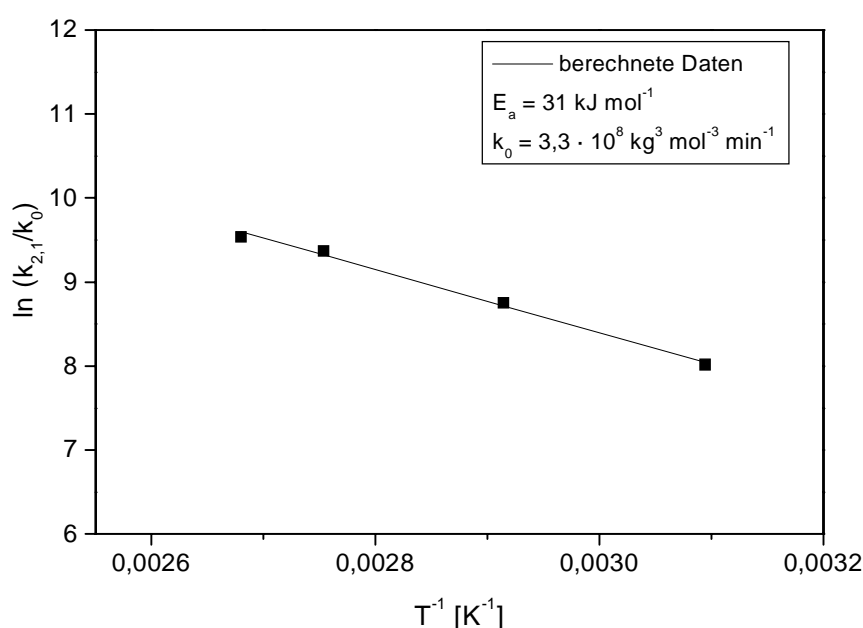


Abbildung 9.5: Arrhenius-Auftragung der Hydroformylierung am Beispiel der Bildung von *n*-Heptanal.

Im Fall der Hydroformylierung von 1-Hexen liegen die Werte für E_a zwischen 31 und 40 kJ mol^{-1} , die für k_0 zwischen $2,6$ und $6,1 \cdot 10^8 \text{ kg}^3 \text{ mol}^{-3} \text{ min}^{-1}$. Im Vergleich zur Hydroformylierung ist die Aktivierungsenergie der Isomerisierung fast doppelt so hoch. Sie hat einen Wert von 64 kJ mol^{-1} . k_0 beträgt für diese Reaktion $4,2 \cdot 10^{10} \text{ min}^{-1}$.

Die Aktivierungsenergien der Hydroformylierung der beiden anderen 1-Olefine weisen sehr ähnliche Werte auf. Es liegt demnach kein Einfluß der Kettenlänge auf E_a vor. Die Gegenüberstellung der Isomerisierungsaktivierungsenergien zeigt jedoch Unterschiede. Bei den länger-kettigen Olefinen ist die Isomerisierung die energetisch bevorzugte Reaktion.

Produkt	E_a [kJ mol ⁻¹]	k_0 [kg ³ mol ⁻³ min ⁻¹]
<i>n</i> -Heptanal	31	$3,3 \cdot 10^8$
2-Methylhexanal	35	$6,1 \cdot 10^8$
2-Ethylpentanal	40	$2,6 \cdot 10^8$
2-Hexen	64	$4,2 \cdot 10^{10} *$
<i>n</i> -Undecanal	28	$3,7 \cdot 10^7$
2-Methyldecanal	29	$2,2 \cdot 10^7$
2-Decen	27	$3,1 \cdot 10^5 *$
<i>n</i> -Pentadecanal	32	$1,9 \cdot 10^8$
2-Methyltetradecanal	20	$4,8 \cdot 10^5$
2-Tetradecen	23	$8,0 \cdot 10^4 *$

* in [min⁻¹]

Tabelle 9.4: Ermittelte Aktivierungsenergien E_a und Präexponentielle Faktoren k_0 der Hydroformylierung und Isomerisierung.

Durch den geringen Unterschied in der Aktivierungsenergie zwischen Hydroformylierung und Isomerisierung kann die Selektivität der Reaktion im Fall der längerkettigen Olefine nicht durch entsprechende Wahl der Reaktionstemperatur in die gewünschte Richtung zugunsten der Hydroformylierung gesteuert werden.

In Tabelle 9.5 ist ein Vergleich mit Literaturdaten unterschiedlicher Katalysatorsysteme und Substrate aufgeführt. Die Werte für E_a hinsichtlich der verschiedenen Hydroformylierungsisomere werden in der Literatur nicht unterschieden. Statt dessen ist jeweils ein Wert der Aktivierungsenergie für die Hydroformylierung angegeben. Dieser wird im folgenden mit den Hauptreaktionen, der Bildung der linearen Aldehyde, verglichen.

	E_a [kJ · mol ⁻¹]	Katalysatorsystem	Substrat
Eigene Daten	31	immobilisiert auf AC Ligand: TPPTS	1-Hexen
Eigene Daten	28	immobilisiert auf AC Ligand: TPPTS	1-Decen
Eigene Daten	32	immobilisiert auf AC Ligand: TPPTS	1-Tetradecen
[CHA-88b]	117	homogen in Toluol, Ligand: TPP	1-Hexen
[CHA-93b]	49	homogen in Toluol, Ligand: TPP	1-Decen
[CHA-97]	57	homogen in Toluol, Ligand: TPP	1-Dodecen
[DAV-92]	40	SAPC	1-Hepten
[DES-96]	65	Zweiphasenkatalyse, Ligand: TPPTS	1-Octen
[RIT-00]	23	Rh-Polyethylenglycolat in Wasser	1-Hexen
[RIT-00]	71	Rh-Polyethylenglycolat in PEG mit 1,25 Gew.-% Wasser	1-Hexen
[RIT-00]	106	Rh-Polyethylenglycolat in PEG mit 1,25 Gew.-% Wasser	1-Octen
[RIT-00]	95	Rh-Polyethylenglycolat in Wasser	1-Dodecen
[WOO-94]	51	immobilisiert auf Polymer Ligand: TPP	1-Propen

Tabelle 9.5: Vergleich der Aktivierungsenergie der Hydroformylierung von 1-Hexen mit Literaturdaten.

Je nach untersuchtem Katalysatorsystem schwanken die Werte der Aktivierungsenergie der Hydroformylierung über einen relativ großen Bereich und liegen zwischen 23 und 117 kJ mol⁻¹. Das formal ähnlichste Katalysatorsystem zum hier untersuchten Katalysator ist der SAPC [DAV-92]. Die berechneten Werte für E_a liegen in der gleichen Größenordnung.

9.6 Vergleich von Modell und Experiment

Nachfolgend werden mit den in Tabelle 9.2 angegebenen, optimierten Parametern die Konzentrationsverläufe einiger in Kapitel 8 vorgestellten Versuchsreihen berechnet und mit den experimentellen Daten verglichen. Der Vergleich erfolgt anhand der Bildung von *n*-Heptanal und 2-Methylhexanal, die durch die Konzentrationen an H_2 , CO, Olefin und Katalysator beeinflusst werden. Überprüft werden soll, ob das aus dem Modell abgeleitete Gleichungssystem in Verbindung mit dem ermittelten Parametersatz aus Tabelle 9.2 in der Lage ist, den Einfluß der Reaktanden richtig zu beschreiben.

9.6.1 Variation der H_2 -Konzentration

Die Erhöhung der H_2 -Konzentration führt zu einer Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung. In Abbildung 9.6 ist dies durch den steileren Konzentrationsanstieg von *n*-Heptanal zu erkennen.

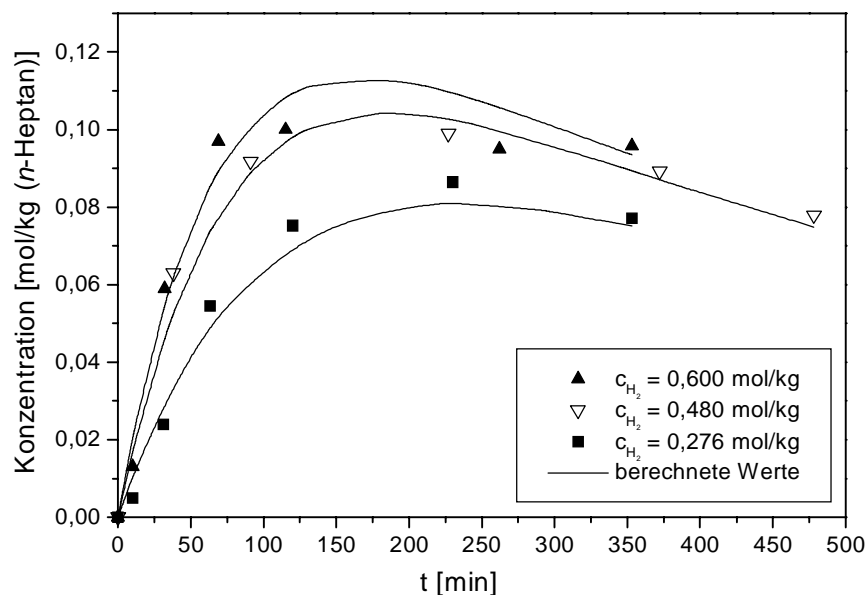


Abbildung 9.6: Bildung von *n*-Heptanal als Funktion der H_2 -Konzentration.

$c_{0, 1-Hexen} = 300$ mmol/kg; $c_{Rhodium} = 1$ mmol/kg; $c_{TPPTS} = 10$ mmol/kg;
 $p_{CO} = 2$ MPa; $T = 110$ °C.

Während der Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient $k_{2,1}$ den Anstieg des Konzentrationsverlaufs beschreibt, bestimmen k_3 und k_{-3} den Verbrauch von *n*-Heptanal.

Die Aldolreaktion führt zur Ausbildung eines Konzentrationsmaximums nach ca. 180 min. Dieses Maximum und der anschließende flache Abfall der Konzentrationen wird durch

die berechneten Kurven gut wiedergegeben, so daß das entwickelte Modell den Einfluß der Wasserstoffkonzentration zufriedenstellend beschreibt.

In Abbildung 9.7 sind die experimentellen und berechneten Konzentrationsverläufe von 2-Methylhexanal dargestellt.

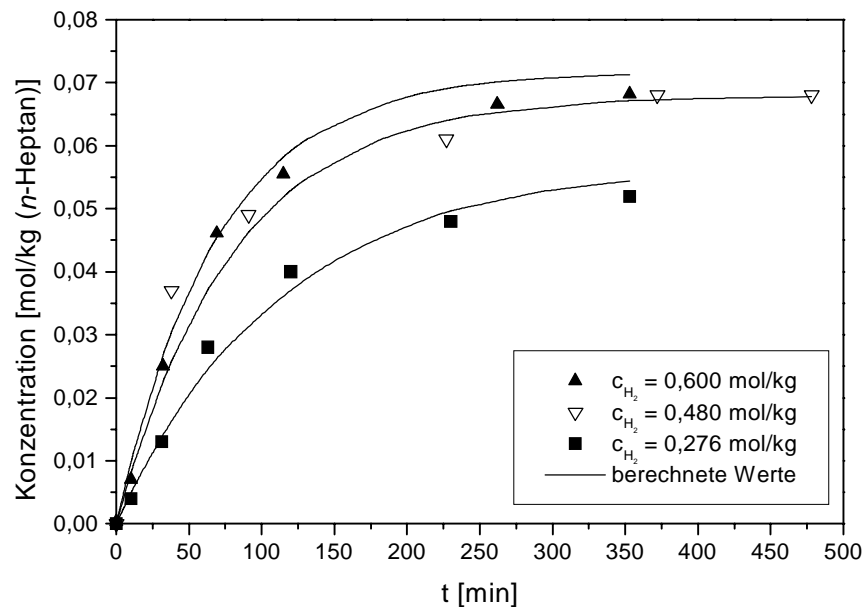


Abbildung 9.7: Bildung von 2-Methylhexanal als Funktion der H_2 -Konzentration.

$c_{0, 1\text{-Hexen}} = 300 \text{ mmol/kg}$; $c_{\text{Rhodium}} = 1 \text{ mmol/kg}$; $c_{\text{TPPTS}} = 10 \text{ mmol/kg}$;
 $p_{\text{CO}} = 2 \text{ MPa}$; $T = 110 \text{ }^\circ\text{C}$.

Der Anstieg zu Beginn der Reaktion wird durch den Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient $k_{2,2}$ beschrieben und stimmt gut mit den experimentellen Daten überein. Im Gegensatz zu *n*-Heptanal ist bei 2-Methylhexanal kein Konzentrationsmaximum zu erkennen. Hierfür sind zwei Faktoren verantwortlich: Zum einen ist die Aldolbildung, die durch k_4 und k_{-4} erfaßt wird, im Vergleich zum linearen Aldehyd um den Faktor 2,5 langsamer (vgl. Tabelle 9.2). Zum anderen wird über den Umweg der Isomerisierung und die anschließende Hydroformylierung von 2-Hexen der verzweigte Aldehyd nachgeliefert. Diese Reaktion wird durch den Geschwindigkeitskoeffizienten $k_{2,3}$ charakterisiert, der ca. 3 mal kleiner ist als $k_{2,2}$. Das bedeutet, daß 2-Hexen langsamer abreagiert und somit über einen längeren Zeitraum 2-Methylhexanal gebildet wird. Daher ist für das verzweigte Produkt kein Konzentrationsmaximum zu erkennen.

9.6.2 Variation der CO-Konzentration

In Abbildung 9.8 ist die Bildung von *n*-Heptanal in Abhängigkeit des CO-Partialdruckes dargestellt. Der Konzentrationsverlauf ähnelt dem aus dem vorherigen Kapitel.

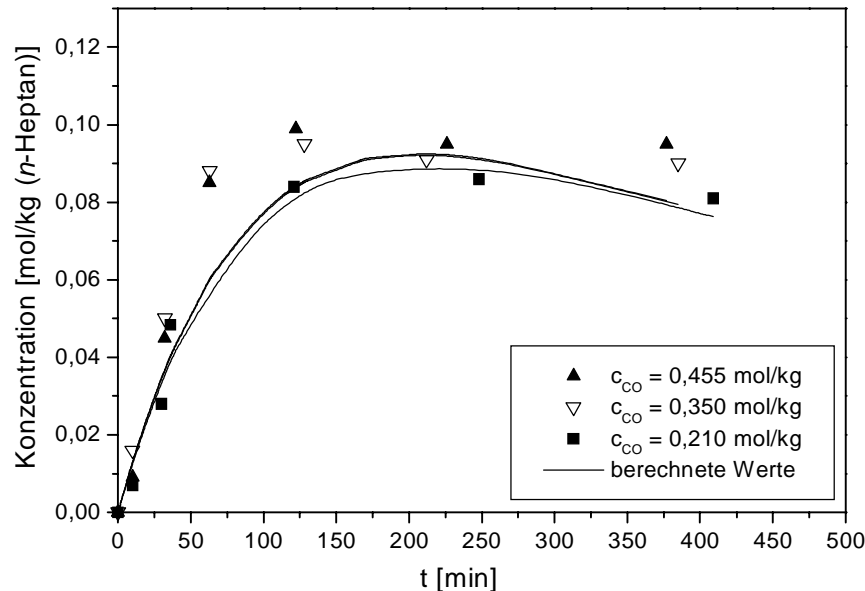


Abbildung 9.8: Bildung von *n*-Heptanal als Funktion der CO-Konzentration.

$c_{0, 1\text{-Hexen}} = 300 \text{ mmol/kg}$; $c_{\text{Rhodium}} = 1 \text{ mmol/kg}$; $c_{\text{TPPTS}} = 10 \text{ mmol/kg}$;
 $p_{\text{H}_2} = 3 \text{ MPa}$; $T = 110 \text{ }^\circ\text{C}$.

Es fällt auf, daß die Bildung von *n*-Heptanal im untersuchten CO-Konzentrationsbereich weniger stark auf die Variation von CO reagiert als es für H_2 beobachtet werden konnte. Diese geringe Sensitivität ist bei den berechneten Kurven noch stärker ausgeprägt als bei den experimentellen Daten.

Der Konzentrationsverlauf bei den beiden höheren CO-Konzentrationen ist sowohl für die experimentellen als auch für die berechneten Werte nahezu identisch. In diesem Konzentrationsbereich kann durch Steigerung der CO-Konzentration keine weitere Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit erreicht werden. Dieses Verhalten wird durch die berechneten Kurven in der Tendenz gut beschrieben, allerdings ist eine deutliche Abweichung zwischen experimentellen und berechneten Werten festzustellen. Im Bereich kleiner CO-Konzentrationen, in denen experimentell eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt werden kann, zeigt die berechnete Kurve nur eine geringe Abweichung verglichen mit höheren CO-Konzentrationen. Das Modell ist in Verbindung mit dem festen, optimierten Parametersatz für kleine CO-Konzentrationen zu wenig sensitiv.

Die allgemeine Tendenz des Konzentrationsverlaufes wird insgesamt befriedigend beschrieben.

Das gleiche Verhalten ist bei der Bildung von 2-Methylhexanal zu erkennen (Abbildung 9.9). Die Konzentrationsverläufe der Versuche mit hohen CO-Anteilen im Reaktionsgemisch sind fast identisch und werden von den berechneten Kurven gut beschrieben. Dagegen führt die Verwendung des Parametersatzes zu keiner ausreichenden Differenzierung bei geringen CO-Konzentrationen.

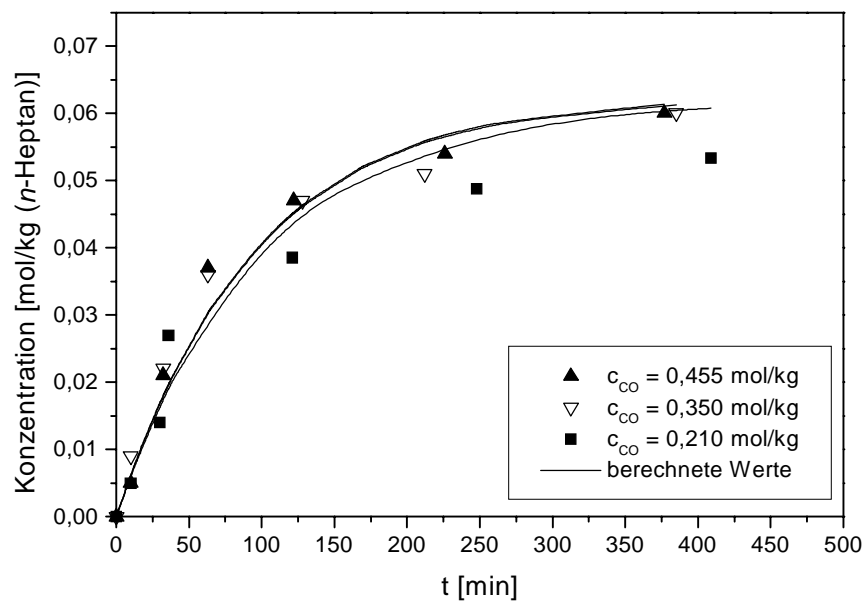


Abbildung 9.9: Bildung von 2-Methylhexanal als Funktion der CO-Konzentration.

$c_{0, 1\text{-Hexen}} = 300 \text{ mmol/kg}$; $c_{\text{Rhodium}} = 1 \text{ mmol/kg}$; $c_{\text{TPPTS}} = 10 \text{ mmol/kg}$;
 $p_{\text{H}_2} = 3 \text{ MPa}$; $T = 110 \text{ }^\circ\text{C}$.

9.6.3 Variation der 1-Hexenkonzentration

Der Einfluß der Olefinkonzentration auf den Konzentrationsverlauf von *n*-Heptanal ist in Abbildung 9.10 wiedergegeben. Die Konzentrationsverläufe werden mit Hilfe des Parametersatzes in der Tendenz gut beschrieben. Auffällig ist, daß die berechneten Kurven immer unter den experimentell gemessenen Verläufen liegen. Dennoch führt die Verwendung des Modells trotz der angenommenen Vereinfachungen zu einer insgesamt befriedigenden Darstellung der tatsächlichen Konzentrationsverläufe.

Gleiches gilt für die Bildung von 2-Methylhexanal, die in Abbildung 9.11 dargestellt ist. Die berechneten Kurven beschreiben den gemessenen Konzentrationsverlauf im Vergleich zu *n*-Heptanal besser. Eine systematische Abweichung der berechneten von den experimentellen Werten ist nicht feststellbar.

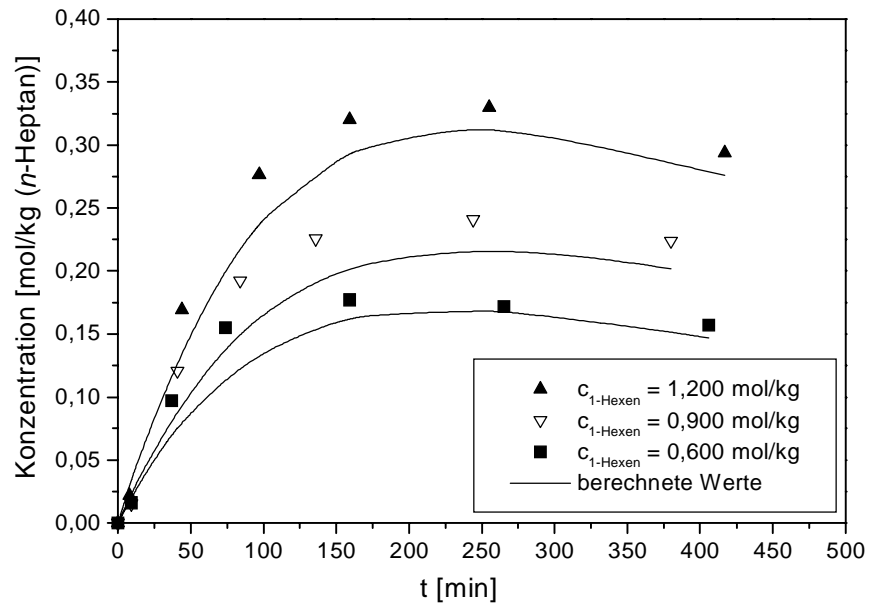


Abbildung 9.10: Bildung von *n*-Heptanal als Funktion der 1-Hexenausgangskonzentration.

$c_{\text{Rhodium}} = 1 \text{ mmol/kg}$; $c_{\text{TPPTS}} = 10 \text{ mmol/kg}$; $p = 4 \text{ MPa}$; $\text{CO:H}_2 = 1:1$,
 $T = 110 \text{ }^\circ\text{C}$.

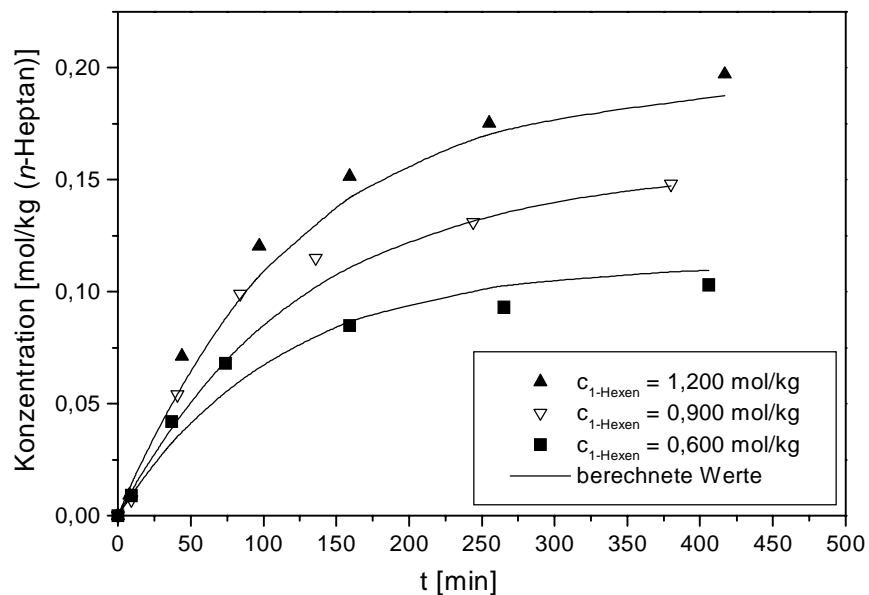


Abbildung 9.11: Bildung von 2-Methylhexanal als Funktion der 1-Hexenausgangskonzentration.

$c_{\text{Rhodium}} = 1 \text{ mmol/kg}$; $c_{\text{TPPTS}} = 10 \text{ mmol/kg}$; $p = 4 \text{ MPa}$; $\text{CO:H}_2 = 1:1$,
 $T = 110 \text{ }^\circ\text{C}$.

9.6.4 Variation der Katalysatorkonzentration

In Abbildung 9.12 ist der Konzentrationsverlauf von *n*-Heptanal bei verschiedenen Katalysatorbelegungsichten dargestellt.

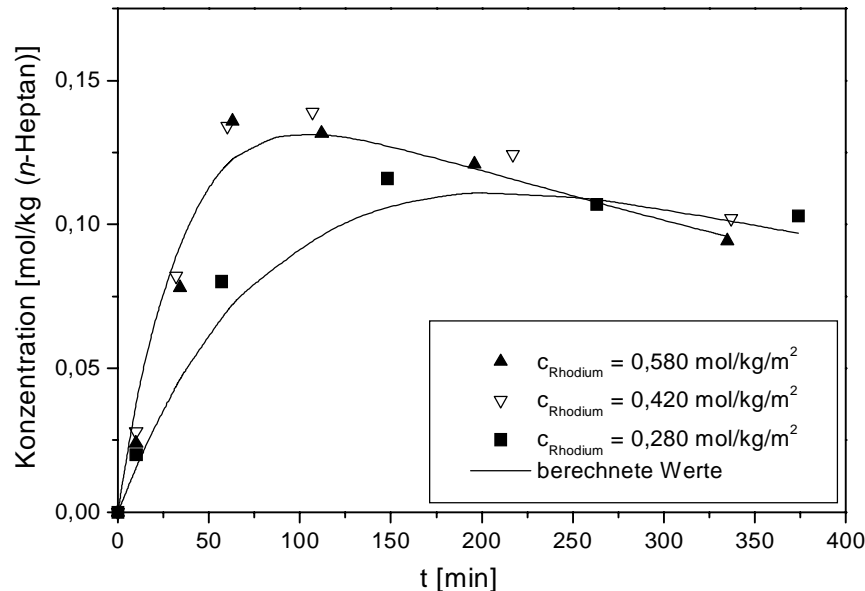


Abbildung 9.12: Bildung von *n*-Heptanal als Funktion der Katalysatorbelegungsichte.

$c_{0, 1\text{-Hexen}} = 300 \text{ mmol/kg}$; $P:Rh = 10:1$; $p = 4 \text{ MPa}$; $CO:H_2 = 1:1$;
 $T = 110 \text{ }^\circ\text{C}$.

Der Konzentrationsverlauf wird in seinen charakteristischen Bereichen gut durch die berechneten Kurven beschrieben. Im Fall der hohen Belegungsichte von 580 mmol/kg/m^2 findet ein Teil der Katalysatoradsorption im Inneren des Aktivkohlepellets statt. Hier greift die in Kapitel 9.4 beschriebene Vorgehensweise der Nichtberücksichtigung des im Porensystem immobilisierten Katalysators und führt zu zufriedenstellenden Ergebnissen. Die experimentell bestimmten Konzentrationsverläufe werden durch die berechneten Kurven gut wiedergegeben. Da die Belegungsichte von 420 mmol/kg/m^2 den Grenzwert der Belegungsichte darstellt, sind die berechneten Kurven der beiden höheren Belegungsichten identisch. Für geringere Katalysatorbelegungsichten ist das verwendete Modell bezüglich der eingesetzten Rhodiummenge sensitiv, was an der guten Beschreibung des Konzentrationsverlaufes bei 280 mmol/kg/m^2 zu erkennen ist.

Abbildung 9.13 zeigt die Bildung von 2-Methylhexanal bei verschiedenen Katalysatorbelegungsdichten. Diese liegen alle in einem Bereich, in dem keine Adsorption im Inneren des Aktivkohlepellets erfolgt.

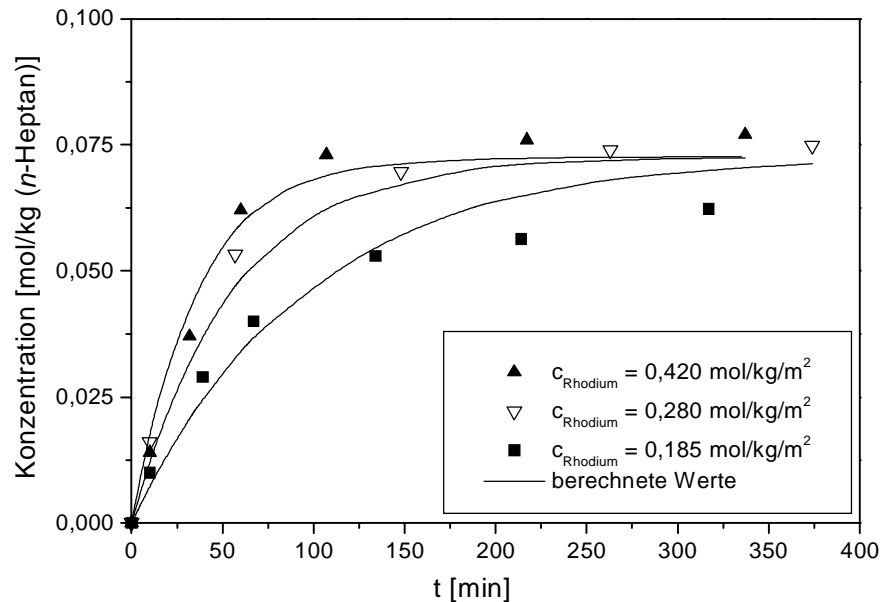


Abbildung 9.13: Bildung von 2-Methylhexanal als Funktion der Katalysatorbelegungsdichte.

$c_{0, 1-Hexen} = 300 \text{ mmol/kg}$; $P:Rh = 10:1$; $p = 4 \text{ MPa}$; $CO:H_2 = 1:1$;
 $T = 110 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Für die beiden höheren Belegungsdichten ist die Übereinstimmung der experimentellen und berechneten Daten zufriedenstellend. Bei der Belegungsdichte von 185 mmol/kg/m^2 gibt die berechnete Kurve den gemessenen Verlauf insbesondere bei fortgeschrittener Reaktionszeit nur eingeschränkt wieder.

Insgesamt betrachtet kann festgestellt werden, daß das vorgestellte Modell in Verbindung mit dem daraus entwickelten Differentialgleichungssystem gut geeignet ist, den Reaktionsverlauf der Hydroformylierung zu beschreiben. Die durch Numerische Integration und Optimierung bestimmten Reaktionsparameter führen zu einer zufriedenstellenden Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentell gemessenen Daten. Im Fall von Abweichungen werden die erkennbaren Trends noch hinreichend genau abgebildet.

Das macht die ermittelten Reaktionsparameter wertvoll im Hinblick auf eine mögliche technische Nutzung des Katalysatorsystems.

10 Zusammenfassung und Ausblick

Die Hydroformylierung von Olefinen ist ein bedeutendes technisches Verfahren zur Erzeugung von Aldehyden, die wichtige Zwischenprodukte in der Chemischen Industrie sind. Die Reaktion wird homogenkatalysiert in flüssiger Phase an Metallkomplexen durchgeführt, was im Prozeß eine Trennstufe zur Separation von Katalysator und Reaktionsprodukten erforderlich macht. Im Fall mittel- und langkettiger Olefine ist diese Trennung verfahrenstechnisch aufwendig und mit erheblichen Kosten verbunden.

Für dieses Problem wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit ein neues Katalysatorsystem entwickelt, das eine solche Trennstufe überflüssig macht. Das Katalysatorsystem besteht aus einem anionischen Rhodium(I)-Komplex, der infolge dipolarer Wechselwirkungen stabil auf Aktivkohle immobilisiert werden kann. Als Ligand wird Triphenylphosphintri-*m*-sulfonat-trinatriumsalz (TPPTS) verwendet. Dieser Katalysator wurde erfolgreich in der Hydroformylierung von 1-Hexen und höheren Homologen getestet. Darüber hinaus kamen neben anderen längerkettigen α -Olefinen auch verzweigte Alkene zum Einsatz.

In Adsorptionsuntersuchungen mit verschiedenen Adsorptionshilfsstoffen konnte gezeigt werden, daß die Erzeugung von positiven Ladungszentren auf dem Trägermaterial die Immobilisierung des Katalysators auf Aktivkohle verbessert. Die Verwendung von Iodwasserstoffsäure führt zur Erhöhung der Adsorptionsgeschwindigkeit und zur Steigerung der möglichen Beladung des Trägers mit dem aktiven Komplex.

Die Verteilung des Rhodiumkomplexes auf der pelletisierten Aktivkohle wurde durch Elektronenstrahlmikrosondenuntersuchungen analysiert. Dabei konnte festgestellt werden, daß der Katalysator vermehrt an der äußeren Oberfläche der zylindrischen Pellets immobilisiert ist. Im Inneren des Aktivkohleporensystems adsorbierte Komplexe können infolge von Stofftransporthemmungen nicht zur katalytischen Umsetzung beitragen.

Im Hinblick auf eine mögliche technische Anwendung ist neben der Aktivität und der Selektivität die Standzeit heterogener Katalysatoren von erheblicher Bedeutung, weil diese Größen maßgeblich die Wirtschaftlichkeit eines Verfahrens beeinflussen. Hinsichtlich dieser Daten wurde der immobilisierte Katalysator in einer diskontinuierlichen Rührkesselapparatur untersucht. Durch Variation der Versuchsparameter und deren Auswirkungen auf die Produktbildung konnten Kenntnisse über die Katalysatoraktivität und -selektivität gewonnen werden. Neben den Konzentrationen der an der Umsetzung beteiligten Reaktanden wurden grundlegende Reaktionsbedingungen wie Temperatur, Lösemittel und Rührgeschwindigkeit variiert.

Im Vergleich zur homogenkatalysierten Reaktion zeigt der entwickelte Katalysator eine um den Faktor 7 geringere Anfangsreaktionsgeschwindigkeit. Ursache hierfür sind Stofftransportprozesse, die vor allem durch die eingeschränkte Zugänglichkeit des immobilisierten Komplexes aufgrund der Bindung zu einem festen Trägermaterial hervorgerufen werden. Im Vergleich zur Zweiphasenkatalyse, die ebenfalls ohne eine Katalysatortrennstufe auskommt, ist der immobilisierte Katalysator 30 mal aktiver, was ihn für eine technische Nutzung interessant macht.

Um hohe Katalysatoraktivitäten zu erreichen, muß der geträgerte Rhodiumkomplex durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert und mobilisiert werden. Als bestes Reaktionsmedium erwies sich eine Mischung aus *n*-Heptan mit 2 Vol-% Wasser. Alkohole können den Katalysator ebenfalls stabilisieren, führen aber zur Ablösung des Komplexes vom Trägermaterial.

Hinsichtlich der Selektivität muß zwischen Regio- und Chemoselektivität unterschieden werden. Die Hydroformylierung von 1-Hexen führt auf direktem Wege zu *n*-Heptanal und 2-Methylhexanal, die im Verhältnis von 2:1 gebildet werden. Unter Reaktionsbedingungen tritt als Parallelreaktion die rhodiumkatalysierte Isomerisierung von 1-Hexen zu *cis*- und *trans*-2-Hexen auf. Durch Hydroformylierung dieser Zwischenprodukte werden 2-Methylhexanal sowie 2-Ethylpentanal gebildet, was eine Verschiebung des *n/iso*-Verhältnisses in Richtung der verzweigten Oxoprodukte bedeutet. Die Isomerisierung konnte auch für die höheren Homologe 1-Decen und 1-Tetradecen beobachtet werden.

Weiterhin wurde der immobilisierte Katalysator in Langzeituntersuchungen von bis zu 100 Tagen hinsichtlich seiner Stabilität charakterisiert. Über diesen Versuchszeitraum zeigte der Katalysator eine Deaktivierung auf 30 % der ursprünglichen Aktivität, die mit hoher Wahrscheinlichkeit auf den Abbau des Liganden zurückzuführen ist. Der eingesetzte TPPTS-Ligand kann durch einen Bindungsbruch der Phosphor-Kohlenstoff-Bindung zu Benzolsulfonsäure abreagieren, was seine Fähigkeit zur Bindung an das Rhodiumzentralatom schwächt.

Basierend auf den experimentellen Ergebnissen wurde ein kinetisches Modell entwickelt, das in der Lage ist, die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung als Funktion der Reaktandenkonzentrationen zu beschreiben. Im Rahmen der Modellrechnung konnten neben den Aktivierungsenergien auch die Reaktionsordnungen der Komponenten sowie die Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten aller beteiligter Reaktionen ermittelt werden. Die bestimmten Werte sind wichtige Größen für die Auslegung eines Verfahrens im Hinblick auf eine mögliche technische Nutzung des Katalysatorsystems.

Die in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse sollten durch weitere Untersuchungen ergänzt werden, in denen die folgenden Aspekte näher beleuchtet werden könnten:

Olefine mit innenliegenden Doppelbindungen werden an dem immobilisierten Katalysator deutlich langsamer zu Aldehyden umgesetzt als endständige Alkene. Dies ist ein Ansatzpunkt für eine weitere Verbesserung des Katalysatorsystems. Denkbar ist zum Beispiel eine Kombination von verschiedenen Katalysatoren. Rutheniumcarbonylkomplexe haben sich unter den Reaktionsbedingungen der Hydroformylierung als sehr aktive Isomerisierungskatalysatoren erwiesen. Da die Hydroformylierung von 2-Hexen deutlich langsamer als die des endständigen Olefins ist, könnte durch den Einsatz von Rutheniumkatalysatoren gebildetes 2-Hexen in 1-Hexen überführt werden, was insgesamt in eine erhöhte Raum-Zeit-Ausbeute an Oxoprodukten münden würde. Das erreichbare *n/iso*-Verhältnis liegt in der Größenordnung von 2:1, was für die Herstellung von mittelkettigen Alkoholen für PVC-Weichmacher interessant ist.

Im Bereich der Detergentien stellen lineare Alkohole die bevorzugten Zielprodukte dar. Zur Erzeugung der hierfür notwendigen hohen *n/iso*-Verhältnisse ist der Einsatz von Chelat-Liganden denkbar. Erste Versuche auf diesem Gebiet werden derzeit durchgeführt.

Im Rahmen der Hydroformylierung stellt sich häufig die Frage nach einem einstufigen Verfahren, durch das Olefine direkt in die um ein Kohlenstoffatom verlängerten Alkohole überführt werden können. Das ist mit Hilfe des entwickelten Katalysators nicht möglich, weil die Hydrierneigung des immobilisierten Katalysators gering ist. Es konnten weder Alkohole noch Alkane im Reaktionsgemisch festgestellt werden, was wiederum eine gute Rohstoffausnutzung hinsichtlich der Oxoprodukte bedeutet.

Weitere Untersuchungen zu dem entwickelten Katalysatorsystem sollten sich mit der Entwicklung eines kontinuierlichen Verfahrens beschäftigen. Hierbei kommt der Frage nach der Steuerung des Wassergehaltes im Reaktionsmedium vermutlich besondere Bedeutung zu.

Das vorgestellte Prinzip der Immobilisierung von Homogenkatalysatoren stellt ein sehr einfaches aber wirksames Konzept der stabilen Heterogenisierung dar. Zu immobilisierende Metallkomplexe müssen lediglich eine Grundvoraussetzung erfüllen: Sie müssen sich für die erfolgreiche Trägerung auf Aktivkohle in eine anionische Form überführen lassen. Dies kann z. B. durch Sulfonierung, Carboxylierung oder auch Phosphonylierung der Liganden geschehen. Als anionischer Katalysatorkomplex sollte eine feste Verankerung auf Aktivkohle möglich sein. Das vorgestellte Konzept ist somit nicht nur auf die Hydroformylierung beschränkt, sondern kann für weite Bereiche der Homogenen Katalyse eine Möglichkeit zur Immobilisierung sein. Damit entfielen die Notwendigkeit der Katalysatorabtrennung, die der Anwendung der Homogenen Katalyse im technischen Maßstab häufig im Wege steht.

11 Literaturverzeichnis

- [ALL-76] K. G. Allum, R. D. Hancock, I. V. Howell, R. C. Pitkethly, P. J. Robinson, *J. Catal.* **1976**, 43, 322-330.
- [AND-98] J.-A. Anderson, N. Karodia, S. Guise, C. Newlands, *Chem. Commun.* **1998**, 8, 2341-2342.
- [AND-99] C. Anderson, T. Malmstrøm, J. Hjortkjaer, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, 139, 139-147.
- [BAH-93] H. Bahrmann, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th Edition, A 18, VCH, Weinheim, **1993**, 321-327.
- [BAH-98] H. Bahrmann, S. Bogdanovic in *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis*, B. Cornils, W. A. Herrmann (Ed.), 1. Aufl., VCH, Weinheim, **1998**, S. 309.
- [BEC-90a] H. G. O. Becker, *Organikum*, 18. Aufl., DVW, Berlin, **1990**, S. 305.
- [BEC-90b] H. G. O. Becker, *Organikum*, 18. Aufl., DVW, Berlin, **1990**, S. 494.
- [BEL-99] M. Beller, H. Geissler, B. Zimmermann, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 1301-1305.
- [BEN-73] E. Benn, *Propylen and its Industrial Derivatives*, 1. Aufl., Hancock, London, **1973**.
- [BHA-95] B. M. Bhanage, Ph. D. Thesis, University of Pune, **1995**.
- [BIE-97] W. Bierwerth, *Tabellenbuch Chemietechnik*, 1. Auflage, Verlag-Europa-Lehrmittel, Haan-Gruiten, **1997**, S. 109.
- [BIL-87] E. Billig, A. G. Abatjoglou, D. R. Bryant, EP 213 639, **1987**, Union Carbide.
- [BIS-97] S. Bischoff, A. Weigt, M. Kant, U. Schülke, B. Lücke, *Catal. Today* **1997**, 36, 273-284.
- [BIS-99] S. Bischoff, M. Kant, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 707-708.
- [BIS-00] S. Bischoff, M. Kant, DE 19 849 297, **2000**, Institut für Angewandte Chemie, Berlin.
- [BOE-64] H. P. Boehm, *Angew. Chem.* **1964**, 17, 742-743.

- [BOE-66] H. P. Boehm, *Adv. Catal.* **1966**, 16, 179-264.
- [BOE-70] H. P. Boehm, M. Voll, *Carbon* **1970**, 8, 227-240.
- [BOE-74] H. P. Boehm, *Chem.-Ing.-Tech.* **1974**, 46, 716-719.
- [BOE-90] H. P. Boehm, *High Temperature-High Pressure* **1990**, 22, 275-288.
- [BOT-95] S. Both, Diplomarbeit, Technische Hochschule Darmstadt, **1995**.
- [BOU-92] J. R. Bourne, R. V. Gholap, O. M. Kut, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1992**, 31, 1597-1601.
- [BUN-86] D. L. Bunning, M. A. Blessing, EP 0 188 246, **1986**, Union Carbide Corp.
- [CAR-84] J. T. Carlock, *Tetrahedron* **1984**, 40, 185-192.
- [CAS-90] C. P. Casey, G. T. Whiteker, C. F. Campana, D. R. Powell, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 3376-3381.
- [CAS-99] C. P. Casey, E. L. Paulsen, B. R. Proft, B. A. Matter, D. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 63-70.
- [CHA-88a] C. R. Charles, G. L. Goe, EP 277 824, **1988**, Reillytar & Chemical Corporation.
- [CHA-88b] R. V. Chaudari, R. M. Deshpande, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1988**, 27, 1996-2002.
- [CHA-93a] R. V. Chaudari, R. M. Deshpande, S. S. Divekar, *Catal. Lett.* **1993**, 21, 121-129.
- [CHA-93b] R. V. Chaudari, R. M. Deshpande, S. S. Divekar, *Catal. Lett.* **1993**, 21, 191-200.
- [CHA-95] Y. Chauvin, L. Mußmann, H. Olivier, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2941-2952.
- [CHA-96] Y. Chauvin, L. Mußmann, H. Olivier, EP 0 776 880 A1, **1996**.
- [CHA-97] B. M. Bhanage, S. S. Divekar, R. M. Deshpande, R. V. Chaudari, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, 115, 247-257.
- [COR-75] B. Cornils, R. Payer, K. C. Traenker, *Hydrocarbon-Process* **1975**, 6, 83-89.

- [COR-84a] B. Cornils, E. Wiebus, DE 3 234 701, **1984**, Ruhrchemie AG.
- [COR-84b] B. Cornils, E. Wiebus, DE 3 235 029, **1984**, Ruhrchemie AG.
- [COR-94a] B. Cornils, W. A. Herrmann, M. Rasch, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2219-2238.
- [COR-94b] B. Cornils, E. Wiebus, *Chem.-Ing.-Tech.* **1994**, *66*, 916-923.
- [COR-95] B. Cornils, M. Beller, C. D. Frohning, C. W. Kohlpaintner, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1995**, *104*, 17-85.
- [COR-97] B. Cornils, W. A. Herrmann, R. W. Eckl, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, *116*, 27-33.
- [COR-98] B. Cornils, K. Himmler, O. Wachsen, *Catal. Today* **1998**, *42*, 373-379.
- [DAV-89] M. E. Davis, J. P. Arhancet, B. E. Hanson, J. S. Merola, *Nature* **1989**, *339*, 454-462.
- [DAV-90] M. E. Davis, J. P. Arhancet, B. E. Hanson, J. S. Merola, *J. Catal.* **1990**, *121*, 327-339.
- [DAV-91a] M. E. Davis, J. P. Arhancet, B. E. Hanson, *J. Catal.* **1991**, *129*, 94-99.
- [DAV-91b] M. E. Davis, J. P. Arhancet, B. E. Hanson, *J. Catal.* **1991**, *129*, 100-105.
- [DAV-91c] M. E. Davis, J. P. Arhancet, B. E. Hanson, *Catal. Lett.* **1991**, *11*, 129-135.
- [DAV-92] M. E. Davis, *CHEMTECH* **1992**, *8*, 498-502.
- [DAV-98] M. E. Davis in *Aqueous Phase Organometallic Catalysis*, B. Cornils, W. A. Herrmann (Ed.), 1. Aufl., Vol. 1, VCH, Weinheim, **1998**, S. 247.
- [DEL-95] H. Delmas, P. Purwanto, *Catal. Today* **1995**, *24*, 135-140.
- [DES-96] R. M. Deshpande, H. Delmas, P. Purwanto, R. V. Chaudari, *I & EC Res.* **1996**, *35*, 3927-3933.
- [DEV-87] T. J. Devon, G. W. Phillips, T. A. Puckette, J. L. Vanderbilt, US 4 694 109, **1987**, Eastman Kodak.
- [DON-82] J. B. Donnet, *Carbon* **1982**, *20*, 267-282.
- [ENG-65] B. A. Englin, *Khim. Tekhnol. Topl. Masel* **1965**, *9*, 42.

- [FAC-93] E. Fache, C. Mercier, N. Panier, B. Despeyrous, P. Panster, *J. Mol. Catal.* **1993**, 79, 117-123.
- [FAL-70a] J. Falbe, H. Tummes, D. Hahn, *Angew. Chem.* **1970**, 82, 181.
- [FAL-70b] J. Falbe, H. Tummes, D. Hahn, *Oil Gas J.* **1970**, 11, 59.
- [FAL-93a] J. Falbe, H. Bahrmann, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th Edition, A1, VCH, Weinheim, **1993**, 279-303.
- [FAL-98] J. Falbe, P. Lappe, J. Weber, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6th Edition, Wiley-VCH, Weinheim, Electronic Release **1998**.
- [FAN-93] P. E. Fanning, und M. A. Vannice, *Carbon* **1993**, 31, 721-730.
- [FRO-96a] C. D. Frohning, C. W. Kohlpaintner in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, B. Cornils, W. A. Herrmann (Ed.), 1. Aufl., Vol. 1, VCH, Weinheim, **1996**, S. 30.
- [FRO-96b] C. D. Frohning, C. W. Kohlpaintner in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, B. Cornils, W. A. Herrmann (Ed.), 1. Aufl., Vol. 1, VCH, Weinheim, **1996**, S. 32.
- [FRO-96c] C. D. Frohning, C. W. Kohlpaintner in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, B. Cornils, W. A. Herrmann (Ed.), 1. Aufl., Vol. 1, VCH, Weinheim, **1996**, S. 67.
- [FRO-96d] C. D. Frohning, C. W. Kohlpaintner in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, B. Cornils, W. A. Herrmann (Ed.), 1. Aufl., Vol. 1, VCH, Weinheim, **1996**, S. 49.
- [FRO-96e] C. D. Frohning, C. W. Kohlpaintner in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, B. Cornils, W. A. Herrmann (Ed.), 1. Aufl., Vol. 1, VCH, Weinheim, **1996**, S. 37.
- [FRO-98] C. D. Frohning, C. W. Kohlpaintner in *Aqueous Phase Organometallic Catalysis*, B. Cornils, W. A. Herrmann (Ed.), 1. Aufl., Vol. 1, VCH, Weinheim, **1998**, S. 298.
- [GOL-94] J. I. Goldstein, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, 2. Aufl., Plenum Press, New York, **1994**.
- [GRO-90] J. M. Grosselin, C. Mercier, *J. Mol. Catal.* **1990**, 63, L25.
- [GRO-91a] J. M. Grosselin, C. Mercier, G. Allmang, F. Grass, *Organometallics* **1991**, 10, 2126-2133.

- [GRO-91b] J. M. Grosselin, EP 320 339, **1991**, Rhône-Poulenc.
- [HAG-96a] J. Hagen, *Technische Katalyse*, 1. Aufl., VCH, Weinheim, **1996**, S. 233.
- [HAG-96b] J. Hagen, *Technische Katalyse*, 1. Aufl., VCH, Weinheim, **1996**, S. 14.
- [HAN-91] B. E. Hanson, I. Toth, I. Guo, M. E. Davis, *Catal. Lett.* **1991**, 8, 209-214.
- [HAN-94] B. E. Hanson, H. D. Ding, T. Bartik, B. Bartik, *Organometallics* **1994**, 13, 3761-3763.
- [HAN-95a] B. E. Hanson, H. D. Ding, T. E. Glass, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 229, 329-333.
- [HAN-97] B. E. Hanson, H. D. Ding, J. Kang, C. W. Kohlpaintner, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, 124, 21-28.
- [HAN-98a] B. E. Hanson, H. D. Ding, C. W. Kohlpaintner, *Catal. Today* **1998**, 42, 421-429.
- [HAN-98b] B. E. Hanson in *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis*, B. Cornils, W. A. Herrmann (Ed.), 1. Aufl., VCH, Weinheim, **1998**, S. 181-188.
- [HEC-61] R. F. Heck, D. S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 4023-4027.
- [HEC-63] R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 651-654.
- [HER-92] W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, H. Bahrmann, W. Konkol, *J. Mol. Catal.* **1992**, 73, 191-201.
- [HER-93] W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1588-1609.
- [HER-95a] W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, R. B. Manetsberger, H. Bahrmann, H. Kottmann, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1995**, 95, 65-72.
- [HER-95b] W. A. Herrmann, G. P. Albanese, P. Lappe, H. Bahrmann, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 893-895.
- [HER-97] W. A. Herrmann, R. W. Eckl, T. Priermeier, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 532, 243-249.
- [HES-89] D. Hesse, M. S. Redondo de Beloqu, Dechema-Monographien **1989**, 118, 305.

- [HOR-89] I. T. Horváth, R. V. Kastrup, A. A. Oswald, E. J. Molzeleski, *Catal. Lett.* **1989**, 2, 85-93.
- [ICI-83] *Technical Service Report on Oxo Alcohols*, Deutsche ICI, Frankfurt am Main, **1983**.
- [KAI-97] T. A. Kainulainen, M. K. Niemelä, A. O. I. Krause, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, 122, 39-49.
- [KAN-99] M. Kant, S. Bischoff, *Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem.* **1999**, 44, 46-48.
- [KEI-72a] W. Keim, H. van Zwet, S. R. Baur, H. Chung, US 3 635 937, **1972**, Shell Dev. Co.
- [KEI-72b] W. Keim, H. van Zwet, S. R. Baur, H. Chung, US 3 644 563, **1972**, Shell Dev. Co.
- [KEI-72c] W. Keim, H. van Zwet, S. R. Baur, H. Chung, US 3 661 803, **1972**, Shell Dev. Co.
- [KEI-00] W. Keim, H. Waffenschmidt, P. Wasserscheid, DE 19 901 524, **2000**.
- [KEU-48] A. J. M. Keulemans, A. Kwantes, T. van Bavel, *Recl. Trav. Chim., Pays-Bas* **1948**, 40, 129.
- [KIE-80] H. v. Kienle, E. Bäder, *Aktivkohle und ihre technische Anwendung*, 1. Aufl., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1980**.
- [KRU-76a] A. Kruis in *Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik, Technik*, B. Borchers, A. Hausen (Ed.), 6th Ed., IV/4 c1, Springer-Verlag, Berlin, **1976**, S. 6.
- [KRU-76b] A. Kruis in *Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik, Technik*, B. Borchers, A. Hausen (Ed.), 6th Ed., IV/4 c1, Springer-Verlag, Berlin, **1976**, S. 78.
- [KRU-76c] A. Kruis in *Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik, Technik*, B. Borchers, A. Hausen (Ed.), 6th Ed., IV/4 c1, Springer-Verlag, Berlin, **1976**, S. 81.
- [KUH-83] *Technical Service Report on Alcohols*, Ugine Kuhlmann, Paris-Cedex, **1983**.
- [KUN-87] E. G. Kuntz, *CHEMTECH* **1987**, 9, 570-575.

- [LAZ-90] R. Lazzaroni, P. Pertici, S. Bertozzi, G. Fabrizi, *J. Mol. Catal.* **1990**, *58*, 75-85.
- [LEE-91] P. W. N. M. van Leeuwen, T. Jongsma, G. Challa, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *421*, 121-127.
- [LEE-99] P. W. N. M. van Leeuwen, A. J. Sandee, L. A. van der Veen, P. C. J. Kamer, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3428-3432.
- [LEN-87] M. Lenarda, C. Botteghi, R. Ganzerla, G. Moretti, *J. Mol. Catal.* **1987**, *40*, 129-134.
- [LIU-99] H. Liu, W. Yu, M. Liu, X. An, X. Ma, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *142*, 201-211.
- [LUF-86] G. Luft, G. Ritter, *Chem. Ing. Tech.* **1986**, *58*, 688-694.
- [LUF-91] G. Luft, *Chem. Ing. Tech.* **1991**, *63*, 659-667.
- [LUF-98] G. Luft, G. Protzmann, *Appl. Catal. A: General* **1998**, *172*, 159-163.
- [MAR-71] H. B. Mark, *Activated Carbon, Surface Chemistry and Adsorption from Solution*, 1st Ed., J. S. Mattson, M. Dekker, New York, **1971**.
- [MAT-70] J. S. Mattson, L. Lee, H. B. Mark, Jr. Und W. J. Weber, Jr., *J. Coll. Int.* **1970**, *33*, 284-293.
- [MER-94] C. Mercier, P. Chabardes, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *116*, 131-138.
- [MON-83] *Technical Service Report on Oxo Alcohols*, Monsanto (Deutschland), **1983**.
- [MON-95] E. Monflier, G. Fremy, J.-F. Carpentier, Y. Castanet, A. Moetreux, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1608-1610.
- [NEI-89] D. Neibecker, R. Reau, *J. Mol. Catal.* **1989**, *53*, 219-225.
- [OSW-92] A. A. Oswald, D. E. Hendriksen, R. V. Kastrup, E. J. Mozeleski, *Adv. Chem. Ser.* **1992**, 395.
- [OTT-95] M. Otto, *Analytische Chemie*, 1. Aufl., VCH, Weinheim, **1995**.
- [PAU-76] J. L. Paul, W. L. Pieper, DE-OS 2 552 351, **1976**, Celanese Corp.
- [PAU-77] J. L. Paul, A. L. Stautzenberger, US 4 009 003, **1977**, Celanese Corp.
- [PIT-75] C. U. Pittman, L. R. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1949-1954.

- [PRU-69] R. L. Pruett, J. A. Smith, *J. Org. Chem.* **1969**, 34, 327-330.
- [PRU-70] R. L. Pruett, J. A. Smith, US 3 527 809, **1970**, Union Carbide Corp.
- [PRU-72] R. L. Pruett, J. A. Smith, DE-OS 1 793 069, **1972**, Union Carbide Corp.
- [PRU-75] R. L. Pruett, J. A. Smith, US 3 917 661, **1975**, Union Carbide Corp.
- [PRU-77] R. L. Pruett, E. A. V. Brewester, DE-PS 2 715 686, **1977**, Union Carbide Corp.
- [PRU-79] R. L. Pruett, *Adv. Organomet. Chem.* **1979**, 17, 1-62.
- [PRU-90] F. P. Pruchnik in *Organometallic Chemistry of Transition Elements*, Plenum Press, New York, **1990**, S. 691.
- [REI-98] L. Reimer, *Scanning Electron Spectroscopy*, 2nd Edition, Springer-Verlag, Berlin, **1998**.
- [RIT-85] G. Ritter, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, **1985**.
- [RIT-00] U. Ritter, T. Borrmann, H. W. Roesky, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, 153, 31-48.
- [RO-91] K. S. Ro, S. I. Woo, *Appl. Catal.* **1991**, 69, 169-174.
- [ROE-38] O. Roelen, DE 849 548, **1938**, Ruhrchemie AG.
- [ROE-94] M. Roeper, P. M. Lorz, D. Koeffler, DE 4 204 808, **1994**, BASF AG.
- [SCH-85] J. J. F. Scholten, *J. Mol. Catal.* **1985**, 33, 119-126.
- [SHE-78] *Shell-Industrie-Chemikalien*, Deutsche Shell Chemie, Frankfurt am Main, **1978**.
- [SLA-66] L. H. Slaugh, R. D. Mullineaux, US 3 239 569, **1966**, Shell International Research.
- [SLA-68] L. H. Slaugh, R. D. Mullineaux, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 13, 469.
- [SÖR-79] J. M. Sörensen, W. Arlt, *Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection 1* **1979**, Vol. V Part 1, Dechema, S. 19.
- [TAR-32] D. N. Tarassenkov, E. N. Poloshinzeva, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1932**, 65, 184.
- [TOL-74] C. A. Tolman, W. C. Seidel, L. W. Gosser, *J. Am. Soc.* **1974**, 96, 53-61.

- [TRA-89] P. Trabold, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, **1989**.
- [VOG-98] D. Vogt in *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis*, B. Cornils, W. A. Herrmann (Ed.), 1. Aufl., Vol. 1, VCH, Weinheim, **1998**, S. 542.
- [VOL-70] M. Voll und H. P. Boehm, *Carbon* **1970**, 8, 741-752.
- [VOL-71a] M. Voll und H. P. Boehm, *Carbon* **1971**, 9, 473-481.
- [VOL-71b] M. Voll und H. P. Boehm, *Carbon* **1971**, 9, 481-488.
- [WAF-00] H. Waffenschmidt, Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, **2000**.
- [WAS-00a] P. Wasserscheid, S. Steines, B. Drieben-Holscher, *J. Prakt. Chem.* **2000**, 342, 348-354.
- [WAS-00b] P. Wasserscheid, W. Keim, S. Ziegert, WO 2 000 020 115, **2000**.
- [WEI-88] K. Weissermel, H.-J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie*, 3. Aufl., VCH, Weinheim, **1988**, S. 288.
- [WEL-99] T. Welbe, *Angew. Chem.* **1999**, 99, 2071-2085.
- [WIE-95] E. Wiebus, B. Cornils, *CHEMTECH* **1995**, 25, 33-41.
- [WIL-68a] G. Wilkinson, G. Yagupsky, D. Evens, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 2660-2665.
- [WIL-68b] G. Wilkinson, J. A. Osborn, D. Evens, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 3133-3142.
- [WIL-69] G. Wilkinson, G. Yagupsky, C. K. Brown, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1969**, 1244-1245.
- [WIL-70] G. Wilkinson, C. K. Brown, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 2753-2758.
- [WIL-71] G. Wilkinson, DE-OS 2 034 909, **1971**, Johnson Matthey & Co Ltd.
- [WIL-74] G. Wilkinson, GB 1 357 735, **1974**, Johnson Matthey & Co Ltd.
- [WIL-80] G. Wilkinson, K. Kurtev, D. Ribola, D. J. Cole-Hamilton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 55-58.
- [WOO-94] S. I. Woo, K. S. Ro, *J. Catal.* **1994**, 145, 327-334.

12 Anhang

12.1 Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bezeichnung	Einheit
A	Ausbeute	/
A	zugängliche Oberfläche der Aktivkohlepellets	m ²
a	Reaktionsordnung von H ₂	/
A _i	integrierte Peakfläche der Substanz i im Chromatogramm	/
AC	Aktivkohle	
AES	Atomemissionsspektroskopie	
AMIN-AC	Hochtemperatur behandelte und aminierte Aktivkohle	
ASTM	American Society for Testing and Materials	
b	Reaktionsordnung von CO	/
BISBI	2,2'-Bis-(dibenzophospholymethyl)-1,1'-biphenyl	
c	Konzentration	mmol L ⁻¹
c ₀	Ausgangskonzentration	mmol kg ⁻¹
c _e	Endkonzentration	mmol kg ⁻¹
c _{e, Rh}	Gleichgewichts-Rhodiumkonzentration in Lösung	μmol L ⁻¹
c _i	Konzentration der Komponente i	mmol kg ⁻¹
c _p	Wärmekapazität des Reaktionsmediums	J K ⁻¹ kg ⁻¹
CCD	Charge-Couple-Device-Detektor	
Δ _R H	Reaktionsenthalpie	kJ mol ⁻¹
d	Schichtdicke der Küvette	cm
DOC	Diethylphthalat	
ε	molarer dekadischer Extinktionskoeffizient	L mol ⁻¹ · cm ⁻¹
E	Extinktion	/
E _a	Aktivierungsenergie	kJ mol ⁻¹
EDX	Energy Dispersive X-ray Analysis	
ESMA	Elektronenstrahlmikroanalyse	
F _i	Kalibrierfaktor der Gaschromatographie	/
HSAB	Hard and Soft Acids and Bases	

HT-AC	High-Temperature-Activated-Carbon	
ICP	Inductively Coupled Plasma	
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy	
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry	
k	Konstante	/
k ₀	Präexponentieller Faktor	min ⁻¹
k ₁	Geschwindigkeitskoeffizient Isomerisierung	kg · mol ⁻¹ · min ⁻¹
k ₋₁	Geschwindigkeitskoeffizient Isomerisierung	kg · mol ⁻¹ · min ⁻¹
k _{2,1}	Geschwindigkeitskoeffizient Hydroformylierung	kg ³ · mol ⁻³ · min ⁻¹
k _{2,2}	Geschwindigkeitskoeffizient Hydroformylierung	kg ³ · mol ⁻³ · min ⁻¹
k _{2,3}	Geschwindigkeitskoeffizient Hydroformylierung	kg ³ · mol ⁻³ · min ⁻¹
k _{2,4}	Geschwindigkeitskoeffizient Hydroformylierung	kg ³ · mol ⁻³ · min ⁻¹
k ₃	Geschwindigkeitskoeffizient Aldolreaktion	min ⁻¹
k ₋₃	Geschwindigkeitskoeffizient Aldolreaktion	min ⁻¹
k ₄	Geschwindigkeitskoeffizient Aldolreaktion	min ⁻¹
k ₋₄	Geschwindigkeitskoeffizient Aldolreaktion	min ⁻¹
k ₅	Geschwindigkeitskoeffizient Aldolreaktion	min ⁻¹
k ₋₅	Geschwindigkeitskoeffizient Aldolreaktion	min ⁻¹
[Kat.]	Katalysatorbelegungsdichte	mol · m ⁻²
λ	Wellenlänge	cm
λ _i	Löslichkeitskoeffizient der Komponente i	mol L ⁻¹ bar ⁻¹
L	Ligand	
LT-AC	Low-Temperature-Activated-Carbon	
LPO	Low-Pressure-Oxo-Process	
m	Masse	g
m ₁	Reaktionsordnung 1-Hexen	/
m ₂	Reaktionsordnung 2-Hexen	/
M	Adsorbensmasse	g
μ	Wellenlänge	nm
n	Reaktionsordnung Katalysator	/
n	Konstante	/

n_i	Stoffmenge der Substanz i	mol
v	stöchiometrischer Faktor	/
NAPHOS	2,2'-Bis-(dibenzophospholymethyl)-1,1'-binaphthyl	
NORBO	Phosphanorbornadien	
p	Druck	bar
p_i	Partialdruck der Komponente i	bar
PEG	Polyethylenglycol	
PTFE	Polytetrafluorethylen	
PVC	Polyvinylchlorid	
Q	Wärmestrom	kJ h^{-1}
R	ideale Gaskonstante	$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
r	Reaktionsgeschwindigkeit	mol h^{-1}
r_1	Reaktionsgeschwindigkeit Isomerisierung	$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
r_{-1}	Reaktionsgeschwindigkeit Isomerisierung	$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
$r_{2,1}$	Reaktionsgeschwindigkeit Hydroformylierung	$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
$r_{2,2}$	Reaktionsgeschwindigkeit Hydroformylierung	$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
$r_{2,3}$	Reaktionsgeschwindigkeit Hydroformylierung	$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
$r_{2,4}$	Reaktionsgeschwindigkeit Hydroformylierung	$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
r_3	Reaktionsgeschwindigkeit Aldolreaktion	$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
r_{-3}	Reaktionsgeschwindigkeit Aldolreaktion	$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
r_4	Reaktionsgeschwindigkeit Aldolreaktion	$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
r_{-4}	Reaktionsgeschwindigkeit Aldolreaktion	$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
r_5	Reaktionsgeschwindigkeit Aldolreaktion	$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
r_{-5}	Reaktionsgeschwindigkeit Aldolreaktion	$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
RCH-RP	Ruhrchemie-Rhône-Poulenc-Verfahren	
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse	
RT	Raumtemperatur	$^{\circ}\text{C}$
S	integrale Selektivität	/
SAPC	Supported-Aqueous-Phase-Catalyst	
SE	Sekundärelektronen	
SEV	Sekundärelektronenvervielfacher	

SLPC	Supported-Liquid-Phase-Catalyst	
SSPC	Supported-Solid-Phase-Catalyst	
t	Zeit	min
T	Temperatur	°C
TPP	Triphenylphosphin	
TPPO	Triphenylphosphinoxid	
TPPMS	Triphenylphosphinmono- <i>m</i> -sulfonat-mononatriumsalz	
TPPTS	Triphenylphosphintri- <i>m</i> -sulfonat-trinatriumsalz	
TOF	Turn-Over-Frequency	min ⁻¹
U	Umsatz	/
UV	Ultraviolett	
VIS	Visible	
WDX	Wavelength Dispersive X-ray Analysis	
X	Adsorbierte Substanzmasse	mg
x	Reaktionsordnung Aldehyde	/
y	Reaktionsordnung Aldol	/
z	Ladung	C

12.2 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Schema der Hydroformylierung.	1
Abbildung 2.1: Von Aldehyden ableitbare Verbindungsklassen [FRO-96a].	5
Abbildung 2.2: Produktionskapazitäten für Oxoprodukte [BEL-99].	6
Abbildung 2.3: Phosphinliganden.	9
Abbildung 2.4: Oberflächenaktiver Ligand nach [HAN-97].	10
Abbildung 2.5: Mono- und Biphosphite [BIL-87, LEE-91].	11
Abbildung 2.6: Schema des UCC-Prozesses.	12
Abbildung 2.7: Schema des Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Verfahrens.	13
Abbildung 2.8: Katalysezyklus der rhodiumtriphenylphosphinkatalysierten Hydroformylierung nach Wilkinson.	15
Abbildung 2.9: Dissoziationsgleichgewichte des modifizierten Rhodiumkatalysators.	16
Abbildung 3.1: Kovalente Immobilisierung an einem organischen Polymer.	19
Abbildung 3.2: Kovalente Immobilisierung auf einer Silicatmatrix.	19
Abbildung 3.3: Auf Aktivkohle immobilisierter Rhodiumkomplex.	20
Abbildung 3.4: Liganden im Shell-Higher-Olefin-Process.	22
Abbildung 4.1: Saure Oberflächenoxide [MAR-71].	26
Abbildung 4.2: Pyronartige basische Oberflächenfunktionen.	27
Abbildung 4.3: Protonierung der pyronartigen Aktivkohlestrukturen.	27
Abbildung 6.1: Schema der Versuchsanlage.	35
Abbildung 6.2: Schema des Versuchsreaktors.	36
Abbildung 7.1: Anfangsadsorptionsgeschwindigkeit als Funktion des Adsorptionshilfsstoffs.	40
Abbildung 7.2: Beschreibung der Adsorption mit Hilfe der Freundlich'schen Isotherme.	42
Abbildung 7.3: Einfluß von Iodwasserstoffsäure auf das Adsorptionsvermögen von HT-AC.	43
Abbildung 7.4: Rhodiumleaching als Funktion der Zeit.	45
Abbildung 7.5: Phosphorleaching als Funktion der Zeit.	46
Abbildung 7.6: Leaching als Funktion der Zeit (Lösungsmittel: Ethanol).	47
Abbildung 7.7: Elementverteilung im Zentrum eines Aktivkohlepellets.	49
Abbildung 7.8: Elementverteilung über den Querschnitt eines Aktivkohlepellets.	50
Abbildung 8.1: Hydroformylierung von 1-Hexen.	52
Abbildung 8.2: Hydrierung von 1-Hexen zu n-Hexan.	52
Abbildung 8.3: Isomerisierung von 1-Hexen zu 2-Hexen.	52
Abbildung 8.4: Hydroformylierung von 2-Hexen.	53
Abbildung 8.5: Dimerisierung von 1-Hexen zu 1-Dodecen.	53
Abbildung 8.6: Aldolkondensation von n-Heptanal.	53
Abbildung 8.7: Acetalisierung von n-Heptanal mit Methanol.	54

Abbildung 8.8: Konzentration der beteiligten Substanzen als Funktion der Zeit.....	54
Abbildung 8.9: Bildung der Hydroformylierungsprodukte als Funktion der Zeit für homogene und heterogene Reaktionssysteme.	59
Abbildung 8.10: Vergleich von zweiphasiger und immobilisierter Katalyse bei ähnlichen Strömungsverhältnissen.....	61
Abbildung 8.11: Einfluß der Reaktionstemperatur auf die Anfangsreaktions- geschwindigkeit der Hydroformylierung.....	62
Abbildung 8.12: Einfluß der Reaktionstemperatur auf die Anfangsreaktions- geschwindigkeit der Isomerisierung.....	63
Abbildung 8.13: Einfluß des Gesamtdruckes auf die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit.	64
Abbildung 8.14: Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung als Funktion des CO-Partialdruckes.....	65
Abbildung 8.15: Anfangsreaktionsgeschwindigkeit als Funktion des H ₂ -Partialdruckes.	67
Abbildung 8.16: Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung als Funktion des H ₂ /CO-Verhältnisses.	69
Abbildung 8.17: n/iso-Verhältnis als Funktion des H ₂ /CO-Verhältnisses.	70
Abbildung 8.18: Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung als Funktion der 1-Hexen-Anfangskonzentration.	71
Abbildung 8.19: Reversible π -Komplexbildung im Katalysezyklus.	72
Abbildung 8.20: Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung als Funktion der Rhodiumkonzentration.....	73
Abbildung 8.21: n/iso-Verhältnis als Funktion des Phosphin/Rhodium-Verhältnisses. ...	74
Abbildung 8.22: Anfangsreaktionsgeschwindigkeit und n/iso-Verhältnis als Funktion des Phosphin/Rhodium-Verhältnisses.....	75
Abbildung 8.23: Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung ohne Wasserzusatz.....	76
Abbildung 8.24: Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung als Funktion des Wasseranteils.	77
Abbildung 8.25: Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung in Abhängigkeit vom Lösemittel.....	79
Abbildung 8.26: Löslichkeit von H ₂ O und Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung in n-Heptan, Toluol und Dichlormethan.	81
Abbildung 8.27: n/iso-Verhältnis in Abhängigkeit vom Lösemittel.....	82
Abbildung 8.28: Selektivität bezüglich der Hydroformylierung in Abhängigkeit vom Lösemittel.	83
Abbildung 8.29: Katalysatoradsorption auf Aktivkohle.....	86
Abbildung 8.30: n/iso-Verhältnis über den Reaktionszeitraum.	87
Abbildung 8.31: Verwendung von Rutheniumkatalysatoren zur Optimierung der Hydroformylierung.	88
Abbildung 8.32: Konzentrationsverläufe der Hydroformylierung von trans-2-Hexen.	90
Abbildung 8.33: Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung als Funktion der trans-2-Hexen-Anfangskonzentration.	91

Abbildung 8.34: Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung von 1-Decen als Funktion der Temperatur.	92
Abbildung 8.35: Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Isomerisierung von 1-Decen zu 2-Decen als Funktion der Temperatur.	93
Abbildung 8.36: Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung von 1-Tetradecen als Funktion der Temperatur.	94
Abbildung 8.37: Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Isomerisierung von 1-Tetradecen zu 2-Tetradecen als Funktion der Temperatur.	95
Abbildung 8.38: Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung von 2,3-Dimethyl-2-buten als Funktion der Temperatur.	96
Abbildung 8.39: Hydroformylierung von 2,3-Dimethyl-2-buten.	96
Abbildung 8.40: Vergleich der Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten der Hydroformylierung der untersuchten Olefine.	97
Abbildung 8.41: Vergleich der Reaktionsrate verschiedener Olefine nach [LEN-87].	97
Abbildung 8.42: Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Aldolreaktion als Funktion der <i>n</i> -Heptanal-Ausgangskonzentration.	99
Abbildung 8.43: Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung als Funktion der Rührgeschwindigkeit.	101
Abbildung 8.44: Einfluß der Aktivkohlepelletgröße auf die Bildung der Oxoprodukte.	102
Abbildung 8.45: Einfluß der Aktivkohlepelletgröße auf die Bildung der Oxoprodukte bei veränderter Versuchsanordnung.	103
Abbildung 8.46: Katalysatorabbaumechanismus nach [HER-93].	106
Abbildung 9.1: Modell des Reaktionssystems.	107
Abbildung 9.2: Reaktionsschema der Hydroformylierung von 1-Hexen.	111
Abbildung 9.3: Modellierung der Aldolreaktion für den <i>n</i> -Heptanalverbrauch.	119
Abbildung 9.4: Modellierung der Hydroformylierung von 1-Hexen.	121
Abbildung 9.5: Arrhenius-Auftragung der Hydroformylierung am Beispiel der Bildung von <i>n</i> -Heptanal.	123
Abbildung 9.6: Bildung von <i>n</i> -Heptanal als Funktion der H ₂ -Konzentration.	126
Abbildung 9.7: Bildung von 2-Methylhexanal als Funktion der H ₂ -Konzentration.	127
Abbildung 9.8: Bildung von <i>n</i> -Heptanal als Funktion der CO-Konzentration.	128
Abbildung 9.9: Bildung von 2-Methylhexanal als Funktion der CO-Konzentration.	129
Abbildung 9.10: Bildung von <i>n</i> -Heptanal als Funktion der 1-Hexenausgangskonzentration.	130
Abbildung 9.11: Bildung von 2-Methylhexanal als Funktion der 1-Hexenausgangskonzentration.	130
Abbildung 9.12: Bildung von <i>n</i> -Heptanal als Funktion der Katalysatorbelegungsdichte.	131
Abbildung 9.13: Bildung von 2-Methylhexanal als Funktion der Katalysatorbelegungsdichte.	132
Abbildung 12.1: Kalibrierung des UV-Spektrometers bei $\mu = 394$ nm.	157
Abbildung 12.2: RFA-Kalibrierung von Rhodium auf Aktivkohle.	160

12.3 Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Vergleich industrieller Oxoverfahren [COR-95].	7
Tabelle 4.1: Einteilung der Porengrößen.	25
Tabelle 7.1: Vergleich der Adsorptionseigenschaften von HT-AC und AMIN-AC.	42
Tabelle 7.2: Bilanzierung der quantitativen Rhodiumanalyse.	47
Tabelle 8.1: Stoffmengenbilanz.	56
Tabelle 8.2: Vergleich der Reaktionssysteme.	60
Tabelle 8.3: Vergleich der Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten verschiedener Katalysatorsysteme bei ähnlichen Strömungsverhältnissen.	61
Tabelle 8.4: Umrechnung der Aktivkohlebelegung in Konzentrationen in Lösung.	73
Tabelle 8.5: Löslichkeit von Wasser in den untersuchten Lösemitteln.	80
Tabelle 9.1: Ermittelte Reaktionsparameter der Aldolreaktion.	119
Tabelle 9.2: Ermittelte Reaktionsparameter des Reaktionsschemas.	120
Tabelle 9.3: Vergleich der ermittelten Reaktionsparameter mit Literaturdaten.	122
Tabelle 9.4: Ermittelte Aktivierungsenergien E_a und Präexponentielle Faktoren k_0 der Hydroformylierung und Isomerisierung.	124
Tabelle 9.5: Vergleich der Aktivierungsenergie der Hydroformylierung von 1-Hexen mit Literaturdaten.	125
Tabelle 12.1: Kenngrößen des Gaschromatographen.	153
Tabelle 12.2: Einstellungen des Gaschromatographen.	153
Tabelle 12.3: Temperaturprogramm des Gaschromatographen.	154
Tabelle 12.4: Retentionszeiten und Kalibrierfaktoren in der Gaschromatographie.	154
Tabelle 12.5: Technische Beschreibung des Gaschromatographen.	155
Tabelle 12.6: Temperaturprogramm des Gaschromatographen.	155
Tabelle 12.7: Zusammensetzung der Katalysatorlösung der Versuchsreihe Adsorptionsgeschwindigkeit.	156
Tabelle 12.8: Zusammensetzung der Adsorptionsproben der Versuchsreihe Adsorptionsgeschwindigkeit.	156
Tabelle 12.9: Zusammensetzung der Adsorptionsproben zur Erstellen der Adsorptionsisothermen nach Freundlich.	157
Tabelle 12.10: Zusammensetzung der Katalysatorlösung vor und nach der Tränkung.	158
Tabelle 12.11: Technische Daten der RFA-Einheit.	158
Tabelle 12.12: Meßparameter Rhodium.	159
Tabelle 12.13: RFA-Kalibrierung von Rhodium auf Aktivkohle.	159
Tabelle 12.14: Technische Daten der Bauteile der Versuchsanordnung.	161

12.4 Gaschromatographie

12.4.1 Kenngrößen der Analyseneinheit

Säule	Kapillarsäule, Fa. Chrompack, Typ: WCOT Fused Silica, CP-SIL 5 CB, Länge 25 m; Innendurchmesser 0,32 mm, Außendurchmesser 0,45 mm, Filmdicke: 0,40 µm; T_{\max} : 350°C
Autosampler	Typ: LS12/20; Fa. Labor-Service
Gaschromatograph	Typ: 820; Fa. Dani
Detektor	Flammenionisationsdetektor (FID)
Injektion	1,0 µl Mikroliterspritze; Fa. Hamilton
Integrator	Fa. Merck-Hitachi; Typ: D 2500

Tabelle 12.1: Kenngrößen des Gaschromatographen.

12.4.2 Einstellungen des Gaschromatographen

Injektionsvolumen	0,1 µl
Trägergas am Injektoreingang	241 mL min ⁻¹ N ₂ 4.6
Split	218 mL min ⁻¹ N ₂ 4.6
Trägergasstrom durch die Säule	23 mL min ⁻¹ N ₂ 4.6
Trägergasstrom am Detektor (Make-Up)	24 mL min ⁻¹ N ₂ 4.6
Wasserstoff am Detektor	24,6 mL min ⁻¹ H ₂ 3.0
Technische Luft am Detektor	210 mL min ⁻¹
Injektortemperatur	270°C
Detektortemperatur	300°C

Tabelle 12.2: Einstellungen des Gaschromatographen.

12.4.3 Temperaturprogramm des Gaschromatographen

1. Isotherme	40°C; 2 min
1. Heizrate	10°C min ⁻¹
2. Isotherme	140°C; 0 min
2. Heizrate	20°C min ⁻¹
3. Isotherme	270°C; 1 min

Tabelle 12.3: Temperaturprogramm des Gaschromatographen.

12.4.4 Retentionszeiten und Kalibrierfaktoren der beteiligten Substanzen

Substanz	Retentionszeit [min]	Kalibrierfaktor F_i
Aceton	2,42	0,2
Dichlormethan	2,66	/
Ethanol	2,82	0,15
1-Hexen	3,10	0,57
2-Hexen	3,24	0,57
<i>n</i> -Heptan	4,82	0,65
Toluol	6,04	/
2-Ethylpentanal	7,20	0,38
2-Methylhexanal	7,56	0,38
<i>n</i> -Heptanal	8,38	0,38
1-Decen	10,69	0,9
2-Decen	10,95	0,9
<i>n</i> -Dodecan	14,05	1
2-Methyldecanal	14,81	0,72
<i>n</i> -Undecanal	15,33	0,72
1-Tetradecen	16,29	1,08
2-Tetradecen	16,46	1,08
2-Methyltetradecanal	18,52	0,95
<i>n</i> -Pentadecanal	18,90	0,95

Tabelle 12.4: Retentionszeiten und Kalibrierfaktoren in der Gaschromatographie.

12.5 Massenspektrometrie

12.5.1 Technische Beschreibung

Hersteller	Fa. Finnigan
Säule	HTS, unpolar Länge: 25 m Innendurchmesser: 0,22 mm Außendurchmesser: 0,33 mm
Probenmenge	1 µl

Tabelle 12.5: Technische Beschreibung des Gaschromatographen.

12.5.2 Temperaturprogramm

1. Isotherme	40°C; 5 min
1. Heizrate	10°C min ⁻¹
2. Isotherme	100°C; 0 min
2. Heizrate	20°C min ⁻¹
3. Isotherme	240°C; 0 min

Tabelle 12.6: Temperaturprogramm des Gaschromatographen.

12.6 Adsorption/UV-VIS-Spektroskopie

12.6.1 Zusammensetzung der verwendeten Lösungen

Komponente	Einwaage [mg]	Menge [mmol]	Konzentration [mmol/kg]
$\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4$	92,3	0,25	1
TPPTS	2,13	3,75	15
Wasser	250000		

Tabelle 12.7: Zusammensetzung der Katalysatorlösung der Versuchsreihe Adsorptionsgeschwindigkeit.

Probe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Aktivkohle	HT	HT	HT	HT	HT	HT	Amin	Amin	Amin	Amin	Amin	Amin
Einwaage AC [mg]	1155	1093	1138	1129	1132	1122	1116	1119	1121	1117	1159	1158
Katalysatorlösung [mL]	4,62	4,37	4,55	4,5	4,53	4,5	4,46	4,5	4,5	4,47	4,6	4,6
Säurezusatz	/	HCl	HBr	HI	H_2S O_4	MeI	/	HCl	HBr	HI	H_2SO_4	MeI

Tabelle 12.8: Zusammensetzung der Adsorptionsproben der Versuchsreihe Adsorptionsgeschwindigkeit.

Der Säurezusatz beträgt in allen Versuchen 100 μl einer 2 N/l (0,2 mmol) Säure.

Die Zugabe von Methyljodid ($M=142 \text{ g/mol}$; $\delta=1,530 \text{ g/mL}$) beträgt 100 μl (1,08 mmol).

In allen Versuchen wird von einer 1 mmol Rh/l Katalysatorlösung ausgegangen, wobei das Verhältnis Rh/P bei 1:15 liegt. Die Zugabe liegt bei 20 mL/g Aktivkohle.

Probe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Aktivkohle	HT	HT	HT	HT	HT	Amin	Amin	Amin	Amin	Amin
Einwaage AC [mg]	1168	1164	1160	1167	1188	1165	1188	1158	1172	854
Katalysator-lösung [mL]	4,7	4,7	4,7	4,7	4,8	4,7	4,8	4,6	4,7	3,4
Konzentra-tion der Katalysator-lösung [mmol/L]	1,5	2	2,5	3	4	1,5	2	2,5	3	4
Säure-zusatz	HI	HI	HI	HI	HI	Mel	Mel	Mel	Mel	Mel

Tabelle 12.9: Zusammensetzung der Adsorptionsproben zur Erstellen der Adsorptionsisothermen nach Freundlich.

12.6.2 Kalibrierung des UV/VIS-Spektrometers

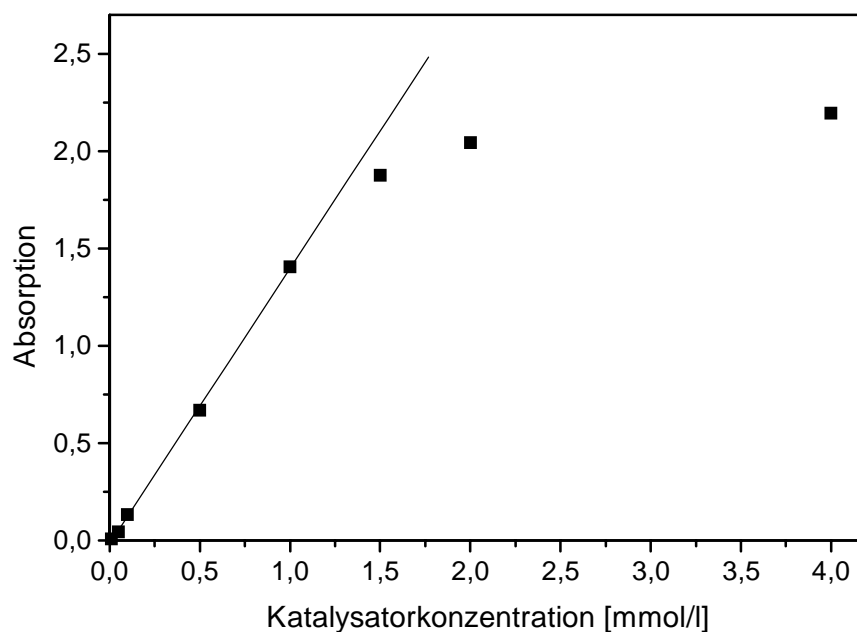


Abbildung 12.1: Kalibrierung des UV-Spektrometers bei $\mu = 394 \text{ nm}$.

12.7 Leaching/AES-Untersuchung

Komponente	Einwaage [mg]	Konzentration vor Tränkung [mg/l]	Konzentration nach Tränkung [mg/l]
$\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4$	10,1	202	0,19
TPPTS	290,8	5816	560
Wasser	50000	/	/
Aktivkohle	10000	/	/
Rh:P	1:10	/	/
Iodwasserstofflösung	170	3400	/

Tabelle 12.10: Zusammensetzung der Katalysatorlösung vor und nach der Tränkung.

12.8 Röntgenfluoreszenzanalyse

12.8.1 Röntgenfluoreszenzspektrometer

Firma	Spectro Analytical Instruments
Gerätetyp	Spectro X-Lab 2000
Hochspannungserzeuger	U_{max} : 60 kV, I_{max} : 15 mA, Ausgangsleistung: 400 W
Röntgenröhre	Rhodium-Stirnfensterrohre
Austrittsfenster	Beryllium, Dicke 76 μm
Energiedispersiver Detektor	lithiumgedrifteter Siliciumhalbleiterdetektor, aktive Fläche: 20 mm^2 , Eintrittsfenster: Beryllium, Dicke 5 μm Auflösung < 150 eV
Analogelektronik	Pulsprozessor mit Pile up-Unterdrückung und Baseline restorer
Vielkanalanalysator	im Geräterechner integriert
PC	Pentium [®] 90 MHz, 16 MB RAM
Software	SUPLEX [®] , Version 1996

Tabelle 12.11: Technische Daten der RFA-Einheit.

12.8.2 Meßparameter Rhodium

Untersuchte Linie	K α -Linie, 20,21 keV
Meßzeit	200 s
Streutarget	Korund
Röhrenspannung	47,4 kV
Röhrenstrom	5,2 mA
umgebendes Medium	Luft
relative Totzeit	10 %

Tabelle 12.12: Meßparameter Rhodium.

12.8.3 Rhodiumbestimmung auf Aktivkohle

Einwaage AK [mg]	Kat.- Lösung [mL]	Konz. Kat.- Lösung [mmol/kg]	Masse Rh, abs. [μ g]	Gew.-ppm Rh auf AK	Normierter Impuls
1557	5,0	3	1561	1000	31,7
1521	5,0	2	1030	660	21,3
1568	3,5	0,5	257,5	169	5,69
1532	5,0	0,1	36	22,9	0,74
1552	5,0	0,02	10,3	6,7	0,21

Tabelle 12.13: RFA-Kalibrierung von Rhodium auf Aktivkohle.

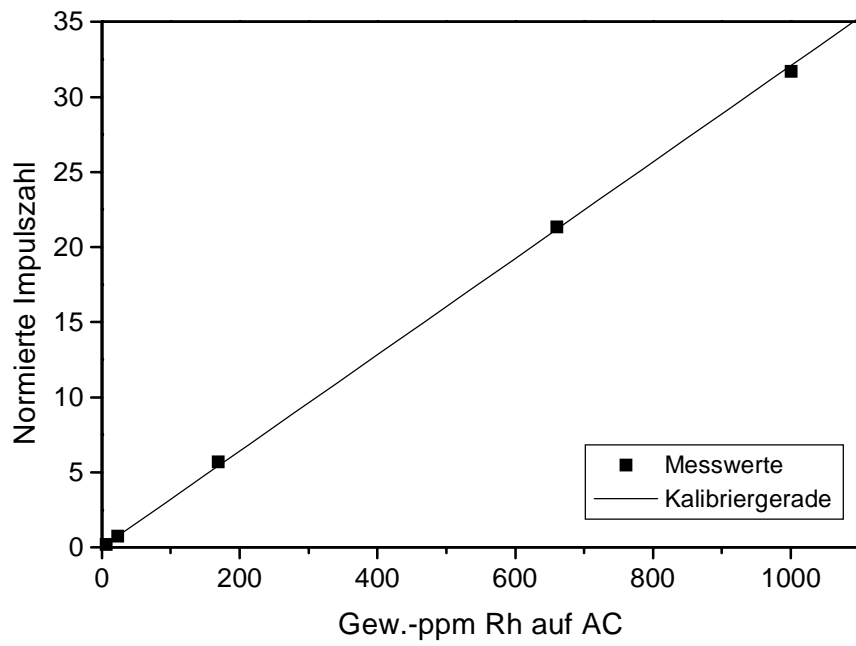


Abbildung 12.2: RFA-Kalibrierung von Rhodium auf Aktivkohle.

Der Korrelationsfaktor der Kalibriergeraden beträgt 0,99993.

12.9 Experimenteller Teil

12.9.1 Versuchsapparatur / Technische Daten der Bauteile

Reaktor	Hastelloy C4 mit PTFE-Auskleidung, 190 mL, zugelassene Betriebsbedingungen: 200 bar/200°C
Reaktorheizung	Heizwicklung und Steuerung über Eurotherm-Regler
Vordruckautoklav	V4A mit PTFE-Auskleidung, 80 mL, 120 bar
Berstscheibe	Hastelloy B2, Berstbedingungen: 120 bar/150°C
Ventile	Haage Kleindurchgangsventile, Typ: 200.03 medium-berührende Teile: Hastelloy B2, zugelassene Betriebsbedingungen: 300 bar/100°C
Rohrleitung	1/8'' und 1/4'' V4A, medienberührende Teile mit PTFE-Auskleidung
Verschraubung	Haage System: Hastelloy B2
Massenstromregler (H ₂)	Fa. Brooks, Typ: 5850 E; 0,5-30 mL/min
Massenstromregler (CO)	Fa. Brooks, Typ: 5850 E; 0,5-30 mL/min
Druckregler	Fa. Brooks, Typ: 5066; 1-100 bar
Rückschlagventil	Eigenbau: Hastelloy B2

Tabelle 12.14: Technische Daten der Bauteile der Versuchsapparatur.

12.9.2 Nitrierung von Aktivkohle [BEC-90a]

In einen 250 mL Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Thermometer und Tropftrichter werden 20 g temperaturbehandelte und oxidierte Aktivkohlepellets vorgelegt. Unter Kühlen im Eisbad werden 50 mL gekühlte Nitriersäure (HNO_3 , 65 %ig: konz. $\text{H}_2\text{SO}_4 = 1:1,2$) so zugegeben, daß die Temperatur nicht über 5 °C steigt. Nach beendeter Zugabe wird die Mischung 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Aktivkohle filtriert, mehrfach mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

12.9.3 Reduzierung von Aktivkohle [BEC-90b]

In einen 500 mL Dreihalskolben mit Rückflußkühler, KPG-Rührer und Tropftrichter werden unter Argonatmosphäre 8 g LiAlH_4 in 200 mL getrocknetem Diethylether vorgelegt. Unter ständigem Rühren werden 15 g nitrierter Aktivkohlepellets so zugegeben, daß die Reaktion unter Kontrolle gehalten werden kann und der Ether mäßig siedet. Nach beendeter Zugabe rührt man noch 15 h. Die Aktivkohle wird filtriert, in 200 mL getrockneten Diethylether gegeben und vorsichtig mit Eiswasser titriert, bis die Wasserstoffentwicklung beendet ist. Die Aktivkohle wird anschließend im Vakuum getrocknet.

12.9.4 Spezifikation der verwendeten Chemikalien

Substanz	Reinheit [%]	Hersteller
Aceton	99,5+	Acros
Bromwasserstoffsäure	16	Merck
<i>n</i> -Decan	99+	Merck
1-Decen	97	Fluka
Dichlormethan	99,8	Merck
2,3-Dimethyl-2-buten	98+	Acros
<i>n</i> -Dodecan	99+	Merck
Ethanol	97	Sigma-Aldrich
<i>n</i> -Heptan	99+	Acros
<i>n</i> -Heptanal	95	Fluka
1-Heptanol	98+	Sigma-Aldrich
1-Hexen	97+	Sigma-Aldrich
<i>trans</i> -2-Hexen	98+	Sigma-Aldrich
Iodwasserstoffsäure	57	Merck
Kohlenmonoxid	99,8	Messer-Griesheim
Methanol	98	Sigma-Aldrich
Methyliodid	99+	Merck
Natriumhydroxid	99+	Merck
Rhodium(III)-trichlorid-trihydrat	38 (Rh)	Merck
Salzsäure	7,2	Merck
Schwefelsäure	10	Merck
Schwefelsäure, rauchend	30 (SO ₃)	Merck
<i>n</i> -Tetradecan	99+	Acros
1-Tetradecen	92	Sigma-Aldrich
Toluol	99+	Sigma-Aldrich
Triphenylphosphin-tri- <i>m</i> -sulfonat-trinatrium-salz	nicht bekannt	Sigma-Aldrich
Triphenylphosphin	97+	Fluka
<i>n</i> -Undecanal	97+	Fluka
Wasserstoff	99,999	Linde

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Christian Münnich

Wohnhaft in: Im Gartenfeld 4, 63075 Offenbach

Geburtstag: 28. September 1970

Geburtsort: Laatzen, Landkreis Hannover

Familienstand: ledig

Ausbildung

09/77 - 07/83: Grundschule mit Förderstufe: Goetheschule, Mühlheim

08/83 - 06/90: Gymnasium: Friedrich-Ebert-Gymnasium, Mühlheim
Abschluß: Allgemeine Hochschulreife

07/90 - 06/91: Grundwehrdienst, Schwarzenborn

10/91 - 03/98: Studium der Chemie an der Technischen Universität Darmstadt und
der University of East Anglia, Norwich, England
Abschluß: Diplom-Ingenieur (Chemie)

04/98 - 12/00: Promotion bei Prof. Dr.-Ing. G. Luft am Institut für Chemische
Technologie der Technischen Universität Darmstadt

Offenbach, den 12. Dezember 2000

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, daß ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt und noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Offenbach, den 12. Dezember 2000